

Untersuchungen zu Nanocellulose-Verstärkten Kompositwerkstoffen

DISSERTATION

zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften

vorgelegt von

Xiaolong Zhou
aus Liaoning, China

genehmigt von der
Fakultät für Natur- und Materialwissenschaften
der Technischen Universität Clausthal

Tag der mündlichen Prüfung:

20.04.2018

Dekan

Prof. Dr.-Ing. Karl-Heinz Spitzer

Vorsitzende/Vorsitzender der Promotionskommission

Betreuer

Prof. Dr. Diethelm Johannsmann

Gutachter

Prof. Dr. Diethelm Johannsmann

Priv.-Doz. Dr. Jörg Adams

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von November 2014 bis November 2017 am Institut für Physikalische Chemie der Technischen Universität Clausthal im Arbeitskreis von Prof. Dr. Diethelm Johannsmann angefertigt.

Danksagung

Erstens möchte ich mich Prof. Diethelm Johannsmann für die Überlassung dieses interessanten Thema, sowie für die sehr nette Betreuung während meiner Doktorarbeit herzlich bedanken. Dr. Jörg Adams danke ich für die stete Diskussionsbereitschaft des Themas.

Vielen Dank auch an Herrn Arne Langhoff und Frau Astrid Peschel für die hilfreiche Diskussionen und die Hilfe bei den Messungen und Datenanalyse. Herrn Andreas Böttcher möchte ich für die Hilfe beim Aufbau der verwendeten Geräte danken. Herr René Gustus danke ich für die Hilfe bei der SEM-Messungen. Herr Sven Schubert danke ich für die AFM-Messungen.

Ich möchte auch allen Mitarbeitern des Instituts für Physikalische Chemie für die Unterstützung während meiner Arbeit danken. Insbesondere bedanke ich mich Katja Pohl, Rebekka König, Philipp Sievers, Heike Römermann, Hares Wahdat, Frederick Meyer und Jens Keller für die angenehme und diskussionsbereite Büroatmosphäre sowie das offene Ohr für Fragen aller Art.

Des Weiteren gilt mein Dank meinen chinesischen Bekannten Xin Li, Xi Ke, Tong Cui, Jiayi Xu und Shangyu Chen, die mir in vielen Bereichen geholfen haben, für die schöne und kreative Vorschläge in meiner kompletten Arbeit. Durch ihre wertvollen Anregungen habe ich immer die Energie, mich weiterzuentwickeln und die harten Zeiten durchkämpfen zu können.

Ganz besonderes danke ich Kerstin Wong. Danke, dass du immer für mich da bist und mich aufbaust, wenn es mal nicht gut läuft.

Nicht zuletzt gilt mein Dank meiner Eltern für ihre finanzielle und spirituelle Unterstützung während meines Lebens in Deutschland. Durch sie hatte ich die Möglichkeiten in Deutschland weiter zu bilden.

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit versichere ich, dass ich diese Dissertation selbständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe, sowie dass ich wörtliche und sinngemäße Zitate als solche kenntlich gemacht habe. Die Arbeit wurde bisher keiner anderen Prüfungsbehörde vorgelegt und auch noch nicht veröffentlicht.

Außerdem erkläre ich mich hiermit einverstanden, dass meine Dissertation in der Instituts- und Universitätsbibliothek ausgelegt und Einsichtnahme aufbewahrt werden darf.

Ort, Datum

Unterschrift

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Charakterisierungsmethoden.....	3
2.1	Polyelektrolyt-Titration.....	3
2.1.1	Die elektrische Doppelschicht.....	3
2.1.2	Strömungspotential	4
2.1.3	Messprinzip.....	4
2.2	Rheologie und Rheometrie	6
2.2.1	Rotationsmessung.....	6
2.2.2	Oszillationsmessung	8
2.3	Texturanalyse	11
2.3.1	Tack-Test.....	11
2.3.2	Zugversuch.....	12
3	Teil I: Eigenschaften und Charakterisierung von kristalliner Nanocellulose.....	14
3.1	Phasentrennung der CNC Dispersion	14
3.1.1	Koexistenz der isotropen und anisotropen Phase.....	14
3.1.2	Kritische Konzentration der Phasentrennung.....	16
3.2	Partikelgrößenermittlung durch Analyse von Rasterkraftmikroskopie (AFM)	17
3.3	Ladungsdichte des CNC Partikels.....	20
3.4	Chemische Modifizierung von CNC.....	24
4	Teil II: E-Feld-induzierte Orientierung von kristalliner Nanocellulose.....	26
4.1	Der elektro-optischer <i>Kerr</i> -Effekt.....	26
4.2	Experimenteller Aufbau	28
4.3	Vorversuche.....	29
4.4	Ergebnisse und Diskussion.....	32
4.4.1	Der nematische Ordnungsparameter	32
4.4.2	Zerfallskinetik (Abklingzeit der CNC).....	35

4.4.3	Einflussfaktoren auf die Orientierung	39
4.4.3.1	Spannungsabhängigkeit der Orientierung.....	39
4.4.3.2	Einfluss vom Salz auf die Orientierung.....	41
4.4.3.3	Temperatursabhängigkeit der Orientierung.	44
5	Teil III: Verstärkung der Hydrogele durch kristalline Nanocellulose	47
5.1	Polymernetzwerke und Gele	47
5.2	Herstellung der Hydrogele	49
5.2.1	Freie radikalische Polymerisation.....	49
5.2.2	Mechanismus des themischen Initiierungssystems.....	51
5.2.3	Experimentelle Methode und Substanzen.....	52
5.3	Ergebnisse und Diskussion	54
5.3.1	Gelierung von Poly(NIPAM) mit chemischem und physikalischem Vernetzer.....	54
5.3.2	Rheologische Eigenschaften der Hydrogele	56
5.3.3	Konzentrationsabhängigkeit der rheologischen Eigenschaften der Hydrogele.....	58
6	Teil IV: Verstärkung des „pressure-sensitive adhesive“ durch kristalline Nanocellulose ...	59
6.1	Herstellung von PSA.....	59
6.1.1	Miniemulsionspolymerisation	59
6.1.2	Filmbildung aus Polymerdispersion	62
6.1.3	Probenpräparation.....	63
6.1.3.1	Synthese der Polymerdispersion.....	63
6.1.3.2	Vorbereitung der Polymerfilme.....	64
6.2	Experimenteller Aufbau der Charakterisierungsmethode	65
6.2.1	Klebrigkeitsmessung mittels Tack-Test	65
6.2.2	Zugversuch und zyklischer Spannung- und Entspannungstest	66
6.3	Ergebnisse und Diskussion.....	67
6.3.1	Verhalten der acetylierten CNC in den Polymerpartikeln	67
6.3.2	Einfluss der Vernetzerkonzentration auf die Klebrigkeit des PSAs.....	68
6.3.3	Einfluss der Vernetzerkonzentration auf die mechanischen Eigenschaften des PSAs	70
6.3.4	Elastische und plastische Verformung des PSAs.....	73
7	Zusammenfassung und Ausblick	75
8	Literaturverzeichnis	77
9	Anhang	86
9.1	Abkürzungen	86
9.2	Variablen und Konstanten	88
9.3	Chemiekalien	92

9.4	Programme zur Simulationen.....	94
9.5	Lebenslauf.....	96
9.6	Liste der Präsentationen und Poster	98

1 Einleitung

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit Grundlagenforschung zur Eigenschaften und möglichen Anwendungen von Nanocellulose.

Zellulose ist eins der wichtigsten natürlichen Polymere, ein fast unerschöpflicher Rohstoff und eine Hauptquelle von nachhaltigen Materialien in der Industrie. Als chemischer Rohstoff ist Zellulose für etwa 150 Jahren verwendet worden.^[1] Durch chemische Modifizierung von Zellulose ergeben sich viele verschiedene Produkte aus Pflanzenreste und Holz.^[2] Zurzeit ist die Isolierung, Charakterisierung und Untersuchung nach Anwendungen der neuartigen Form von Nanocellulose sehr attraktiv. Auf einzigartige Art und Weise weist solche Zellulose viele wichtige Eigenschaften auf, z.B. Hydrophilie, große Kapazität von chemischer Modifikation usw.^[3]

Als Nanocellulose bezeichnet man Zellulose mit einer Größe im Bereich von mehreren (auch vielen) Nanometern und einem hohen Aspektverhältnis.^[4] Der Durchmesser der Nanocellulose liegt üblicherweise im Bereich von 5 bis 50 nm; Die Länge beträgt bis zu mehreren Mikrometern.^[5] Durch eine Kombination aus chemischem und mechanischem Aufschluss ist es möglich, sehr feine Nanocellulose aus Holzzellstoff oder auch aus allen faserigen Pflanzenresten herzustellen. Durch Zusatz von Schwefelsäure werden die amorphen Regionen der Zellulose hydrolysiert. Nach Verdünnung und Neutralisierung wird die Nanocellulose filtriert und anschließend gefriergetrocknet.^[6]

Die Nanocellulose wird in drei Kategorien unterteilt: mikrofibrillierte Zellulose (MFC), kristalline Nanocellulose (CNC) und bakterielle Nanocellulose (BNC).^[7] Der Durchmesser von MFC liegt zwischen ca. 5 und 100 nm und bei Länge von einigen Mikrometern. Als Zusatzstoff wird MFC häufig in Verpackungsmaterialien, Emulgatoren, Dispergiermitteln bzw. Lebensmitteln verwendet. Weiterhin kommt es in kosmetischen, pharmazeutischen und medizinischen Produkten zum Einsatz. Wegen der hohen Wasserspeicherfähigkeit ist auch eine Anwendungen in Absorptionsmitteln und Hygieneprodukten möglich.^[8] Im Vergleich zur MFC hat CNC einen kleineren Durchmesser von 5 – 20 nm. Die Länge der CNC ist nur von 100 – 250 nm. CNC besitzt spezifische optische und flüssigkristalline Eigenschaften.^[9] Bisher scheint es keine Produkte von CNC am Markt zu geben und die Kommerzialisierung der CNC steht noch am Anfang, jedoch werden Forschungen an CNC bei vielen Branchen durchgeführt, da die optischen Eigenschaften und der Verstärkungseffekt von CNC bei

Nanokompositen, Beschichtungszusätzen der Papier-industrie, der Lebensmittelverpackung, Gasbarrierenschichten und Sicherheitspapier verwendet werden könnte. Die BNC hat einen relativen kleineren Durchmesser und ist deutlich homogener. Im Gegensatz zur MFC und CNC wird BNC nicht aus vorhandener Zellulose hergestellt, sondern mit Hilfe eines Bakteriums beispielweise aus Zuckern gewonnen.^[10] Die BNC weist eine hohe Kristallinität von 80 – 90 % auf und besitzt eine ähnliche Festigkeit wie Stahl. Zurzeit arbeiten viele Institute an BNC in verschiedenen Anwendungsgebieten, z.B. Brennstoffzellen, Elektrotechnik, Medizintechnik usw.^[11]

Es wurde festgestellt, dass die funktionalisierte CNC sich in einer angeordneten Aufbau verhalten, wenn die Partikelkonzentration einen kritischen Wert überschreitet.^[12] Die treibende Kraft solcher Anordnung ist entropisch und die stäbchenförmige Nanocellulose bildet sich eine parallele Konfiguration.^[13] Die Kontrolle des Verhaltens von Nanozellulose, welche zur Herstellung von neuen Nanomaterialien verwendet werden könnte, ist eine anspruchsvolle Aufgabe in der Nanotechnologie.

Der Verstärkungseffekt ist groß, wenn das Matrixmaterial relativ weich ist, CNC ist daher ein ideales Additiv für die Verstärkung, z.B. verstärkende Elastomere, Hydrogele und Klebstoffe.^[14] Um einen möglichst großen Verstärkungseffekt zu erzielen, wird die Orientierung der kurzen Fasern durchgeführt. Mit der negativen Ladungen auf der Oberflächen der CNC, ist es möglich, die CNC-Stäbchen mit einem externen elektrischen Feld auszurichten.^[15]

2 Charakterisierungsmethoden

2.1 Polyelektrolyt-Titration

Um die Ladungsdichte des CNC Partikels zu untersuchen wurde in dieser Arbeit die Polyelektrolyt-Titration durchgeführt. Dabei wurde das Strömungspotential auf der Oberfläche des stäbchenförmigen CNC Partikel gemessen, mit dem die Ladungsdichte von Partikeln oder Makromolekülen qualitativ und quantitativ bestimmt werden kann. Der Partikelladungsdetektor (engl. particle charge detector, PCD) dient zur Analyse des Kolloidsystems, dessen Aufgabe ist, den isoelektrischen Punkt zu finden.^[16]

2.1.1 Die elektrische Doppelschicht

Bei einer elektrischen Doppelschicht handelt es sich um eine Grenzschicht mit unterschiedlichen Ladungen. Die Ladungen können aus polaren funktionellen Gruppen, Moleküldissoziationen und Ionenadsorptionen resultieren.^[17]

Das Modell der elektrischen Doppelschicht nach *Helmholtz* besagt, dass die Gegenladungen regungslos an der Oberfläche des kolloidalen Partikels angelagert sind. Die elektrische Doppelschicht nach *Gouy-Chapman* besteht aus Gegenladungen, die frei beweglich um den Partikel sind. Die Vorstellungen von *Helmholtz*-Modell und *Gouy-Chapman*-Modell wurde letztendlich nach *Stern*-Doppelschicht vereinigt. Die Schicht an der Oberfläche wird als *Helmholtz*-Schicht bezeichnet.^[18-20] Abbildung 1 ist eine Darstellung des abstoßenden Potentials in Abhängigkeit der Abstand von der Oberfläche des Partikels.

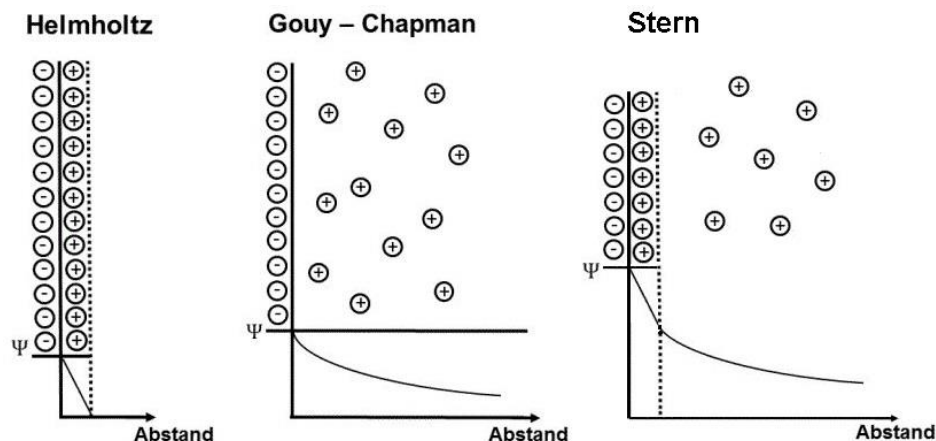


Abbildung 1: Modelle der elektrischen Doppelschicht nach *Helmholtz*, *Gouy-Chapman* und *Stern*^[20]

2.1.2 Strömungspotential

Das Strömungspotential gehört neben der Elektrophorese, der Elektroosmose und dem Sedimentationspotential zu den wichtigen elektrokinetischen Erscheinungen.^[21] Bewegt sich eine Flüssigkeit entlang eines geladenen Partikel in einer Flüssigkeit, besteht eine Schicht mit Ladungen an der Feststoffoberfläche. Die Scherebene liegt in einem bestimmten Abstand von der Feststoffoberfläche. Durch der Umverteilung der Ladungen in der Scherebene entsteht ein Potential, das elektrokinetisches Potential oder Zeta-Potential genannt wird.^[22]

2.1.3 Messprinzip

Notwendige Voraussetzung für das PCD-Signal ist, dass die zu untersuchenden Teilchen (Ladungsträger) an der Wand des Probengefäßes immobilisiert sind. Die Immobilisierung des Ladungsträgers basiert auf *Van-der-Waals* Wechselwirkung^[23], damit die diffuse Gegenionenwolke des Ladungsträgers durch die Fluidströmung im Probengefäß geschert wird. Dadurch wird die Potentialdifferenz über der Strömungsstrecke mit der Elektroden detektiert (siehe Abbildung 2).

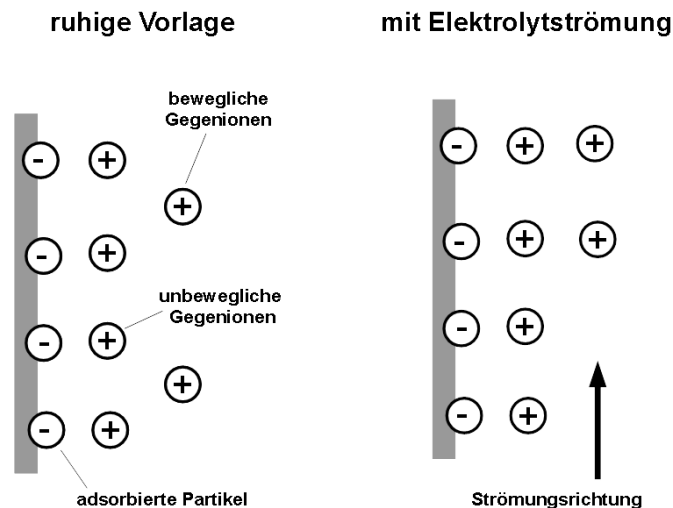


Abbildung 2: Schematische Darstellung der Funktionsweise des PCDs

Bei der Polyelektrolyt-Titration wird ein Polymerkomplex durch Kombination von den ionischen oder ionisierbaren Funktionsgruppen eines Teilchens und den Poly-Anionen oder Poly-Kationen gebildet. Die Reaktion wird als Polysalzreaktion bezeichnet.^[24]

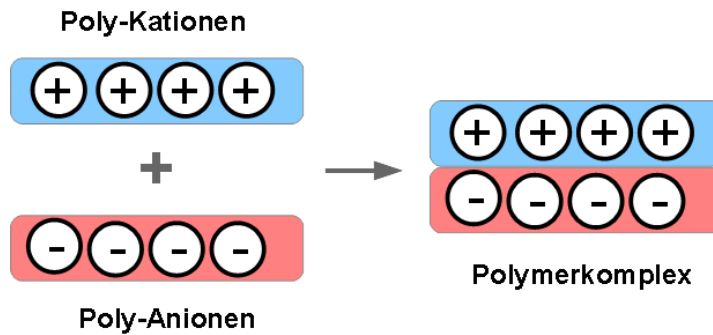


Abbildung 3: Polysalzreaktion bei der Polyelektrolyttitration

Bei der Durchführung der Polyelektrolyttitration erhält man beim isoelektrischen Zustand den Verbrauch an Titer. Daraus lässt sich die Ladungsdichte wie folgt berechnen:

$$q = \frac{m_1 \cdot c \cdot F}{M \cdot m_2} \quad (1)$$

q : Ladungsdichte

m_1 : Verbrauch an Titer

c : Konzentration des Titers

F : *Faraday*-Konstante

m_2 : Masse der titrierten Probe

M : Molmasse der Wiederholeinheit des Titers

2.2 Rheologie und Rheometrie

Die Rheometrie bezieht sich generell auf die experimentellen Methoden zur Ermittlung der rheologischen Eigenschaften Materialien, indem das Fließ- und Deformationsverhalten untersucht wird.^[25] Dabei liegen zwei Extremzuständen vor. Auf der einen Seite werden die idealviskosen Substanzen als *Newton'sche* Flüssigkeiten bezeichnet, auf der anderen Seite werden idealelastische Substanzen, *Hooke'sche* Festkörper. Alle der realen Materialien besitzen sowohl einen viskosen als auch einen elastischen Anteil. Dieses Verhalten des Materials wird als Viskoelastizität betrachtet.^[26] Um solchen makroskopischen Eigenschaften zu bestimmen, wird meistens ein Rheometer verwendet. Zur Bestimmung der rheologischen Eigenschaften werden im Allgemeinen zwei Messmethoden durchgeführt, Rotationsmessungen und Oszillationsmessungen.^[27]

2.2.1 Rotationsmessung

Bei der Erklärung der Zusammenhänge und Begriffe der Rheologie leistet das Zwei-Platten-Modells gute Dienste^[28] (siehe Abbildung 4).

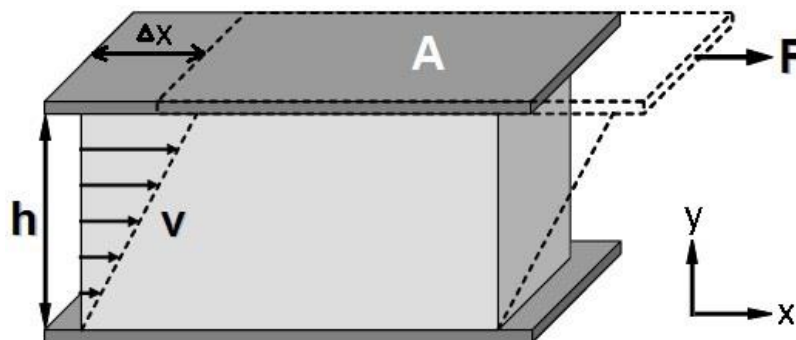


Abbildung 4: Zwei-Platten-Modell^[28]

Eine Probe befindet sich zwischen zwei Platten mit dem Abstand h_0 . Es wird angenommen, dass eine Wandhaftung zwischen der Probe und Platte vorliegt und die Probe im gesamten Messspalt homogen verformt.^[29] Die obere Platte wird mit einer Kraft F_0 in x -Richtung verschoben und die untere Platte ist unbeweglich. Dabei kommt es zur Scherung der Probe über die Dicke h_0 . Die Fläche beider Platten beträgt A und die Geschwindigkeit der oberen Platte ist v .

Die Schubspannung τ_s ist definiert als der Quotient aus der Scherkraft F_0 und der Fläche A . Es gilt:

$$\tau_s = \frac{F_0}{A} \quad (2)$$

τ_s : Schubspannung

F_0 : Scherkraft

A : Fläche

Die Scherrate $\dot{\gamma}$ wird als der Quotient aus der Geschwindigkeit der oberen Platte v und der Plattenabstand h_0 beschrieben^[30]:

$$\dot{\gamma} = \frac{v}{h_0} \quad (3)$$

$\dot{\gamma}$: Scherrate (Schergeschwindigkeit)

v : Geschwindigkeit der oberen Platte

h_0 : Plattenabstand (Probendicke)

Handelt es sich um eine idealviskose Fluide, so sind die Schubspannung τ_s und Scherrate $\dot{\gamma}$ direkt proportional.^[31] Das Verhältnis von der Schubspannung und Scherrate wird als Viskosität η definiert:

$$\eta = \frac{\tau_s}{\dot{\gamma}} \quad (4)$$

η : Viskosität

Flüssigkeiten, die diesem Gesetz gehorchen, werden als *Newton'sche* Flüssigkeiten bezeichnet, z.B. Wasser, Mineralöle usw.

Handelt es sich bei der Probe zwischen den Platten um einen idealelastischen Festkörper, so ist die Schubspannung τ_s proportional zur Scherdeformation γ . Der Proportionalitätsfaktor wird als Schubmodul G definiert.^[32] Es gilt das *Hooke'sches* Gesetz:

$$G = \frac{\tau_s}{\gamma} \quad (5)$$

$$\gamma = \frac{\Delta x}{h_0} \quad (6)$$

η : Viskosität

Δx : Verschiebung der oberen Platte

2.2.2 Oszillationsmessung

Oszillationsversuche eignen sich zur Bestimmung der viskosen und elastischen (viskoelastischen) Eigenschaften der Materialien. Bei der Oszillationsmessungen bewegt sich die obere Platte im zwei-Platten-Modell periodisch mit einer vorgegebener Frequenz und Amplitude. Durch der Vorgabe einer oszillierenden Spannung werden das viskose sowie das elastische Verhalten ermittelt. Diese Methode wird als dynamisch-mechanische Analyse (DMA) bezeichnet.^[33, 34]

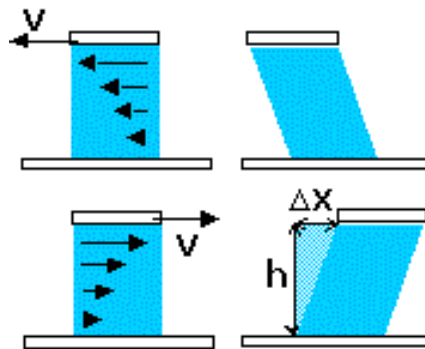


Abbildung 5: Rheologische Messung mit oszillierender Beanspruchung^[34]

Für die Fälle der idealelastischen Festkörper und idealviskose Flüssigkeiten gilt es auch *Hooke'sches* Gesetz und *Newton'sches* Gesetz. Mit einer periodischen z.B. sinusförmigen Scherdeformation wird die Probe geschert. Es gilt die folgende Formel.^[35]:

$$\gamma(t) = \gamma_A \cdot \sin(\omega \cdot t) \quad (7)$$

$\gamma(t)$: Deformation

γ_A : maximale Deformationsamplitude

ω : Kreisfrequenz

t : Zeit

Im Fall der viskoelastischen Probe liegt zwischen der Deformation und resultierenden Schubspannung eine Phasendifferenz δ vor.^[36]:

$$\tau_s(t) = \tau_A \cdot \sin(\omega \cdot t + \delta) \quad (8)$$

$\tau_s(t)$: Schubspannung

τ_A : maximale Schubspannungsamplitude

δ : Phasendifferenz

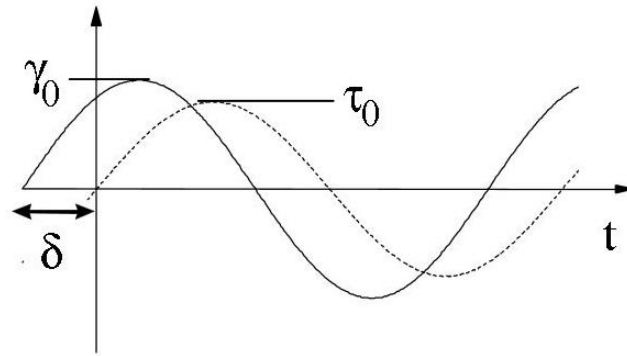


Abbildung 6: Zusammenhang zwischen Schubspannungsfunktion, Deformationsfunktion und Phasendifferenz^[33]

Bei einer idealen Flüssigkeit liegt keine Phasendifferenz vor und bei einem idealen elastischen Festkörper ist die Phasendifferenz $\delta = \pi/2$. Für die viskoelastischen Materialien liegt die Phasendifferenz zwischen 0 und $\pi/2$.

Der Quotient aus $\tau_s(t)$ und $\gamma(t)$ wird als der komplexe Schubmodul G definiert, welcher auch als die Steifigkeit eines Materials betrachtet wird.^[37]

$$G = \frac{\tau_A}{\gamma_A} (\cos \delta + i \cdot \sin \delta) \quad (9)$$

i : imaginäre Einheit, $i^2 = -1$

Durch Separation des komplexen Schubmodul in einen realen Anteil G' und einen imaginären Anteil G'' ergibt sich:

$$G = G' + i \cdot G'' \quad (10)$$

$$G' = \frac{\tau_A}{\gamma_A} \cdot \cos \delta \quad (11)$$

$$G'' = \frac{\tau_A}{\gamma_A} \cdot \sin \delta \quad (12)$$

G' : Speichermodul

G'' : Verlustmodul

Der Speichermodul ist ein Maß für die Deformationsenergie, somit charakterisiert es die elastischen Eigenschaften eines Materials. Im Gegensatz beschreibt der Verlustmodul den Anteil der Energie, der während der Scherung und Deformation verloren ist. Der Verlustmodul steht daher für das viskose Verhalten eines Materials. Der Quotient aus Verlust- und Speichermodul wird als der Verlustfaktor bezeichnet.^[38] Der Verlustfaktor ist eine wichtige Kenngröße der Viskoelastizität. Es gilt:

$$\tan \delta = \frac{G''}{G'} \quad (13)$$

$\tan \delta$: Verlustfaktor

Gele werden als viskoelastische Fluide betrachtet. Die Bildung eines Gels wird im Allgemeinen als Gelierung genannt. Wenn der Wert des Speichermodul größer als Verlustmodul ist ($G' > G''$), hat es einen Sol-Gel-Übergang erreicht. Der Schnittpunkt kann als Gelpunkt angesehen werden.^[39]

2.3 Texturanalyse

„Texture“ bezeichnet in diesem Kontext vom allem die Klebrigkeit eines Materials. Zur Bestimmung der physikalischen Eigenschaften, wie z.B. Härte, Fließfähigkeit, Klebrigkeit, von verschiedenen Materialien werden Untersuchungen mit dem „Texture Analyser“ durchgeführt.^[40] In dieser Arbeit wurde die Klebrigkeit und Verformungsverhalten des „pressure-sensitive adhesive“ (PSA) untergesucht.

2.3.1 Tack-Test

PSAs sind weiche Polymere. Mit PSAs werden zwei steife Strukturen miteinander verbunden. Es bildet sich eine starke Verbindung, wenn Druck darauf angewendet wird, um den Klebstoff mit dem zuklebenden Ende zu verbinden.^[41] Eine einfache Testmethode zur Bestimmung der Klebrigkeit des PSAs ist Tack-Test. Der Vorteil des Sondentests liegt darin, dass der ganze Belastungsverlauf und Position der Sonde während des Tests fortlaufend aufgezeichnet werden kann. Beim Tack-Test ist die Biegenachgiebigkeit aller Teile des Messgerätes vernachlässigbar.^[42]

Die Messdaten des Tack-Tests werden häufig mit folgender Formeln ausgewertet^[43]:

$$\sigma = \frac{F_L}{A_{max}} \quad (14)$$

$$A_{max} = \pi \cdot r^2 \quad (15)$$

$$\varepsilon = \frac{h_1 - h_0}{h_0} \quad (16)$$

Dabei ist σ die Spannung, F_L die Lastkraft auf der Sonde, A_{max} die maximale Kontaktfläche, r der Radius des Sonde-Querschnitts, ε die Dehnung, h_0 die Dicke der Klebstoffschicht und h_1 die Entfernung der Sonde von der Oberfläche des Klebstoffes.

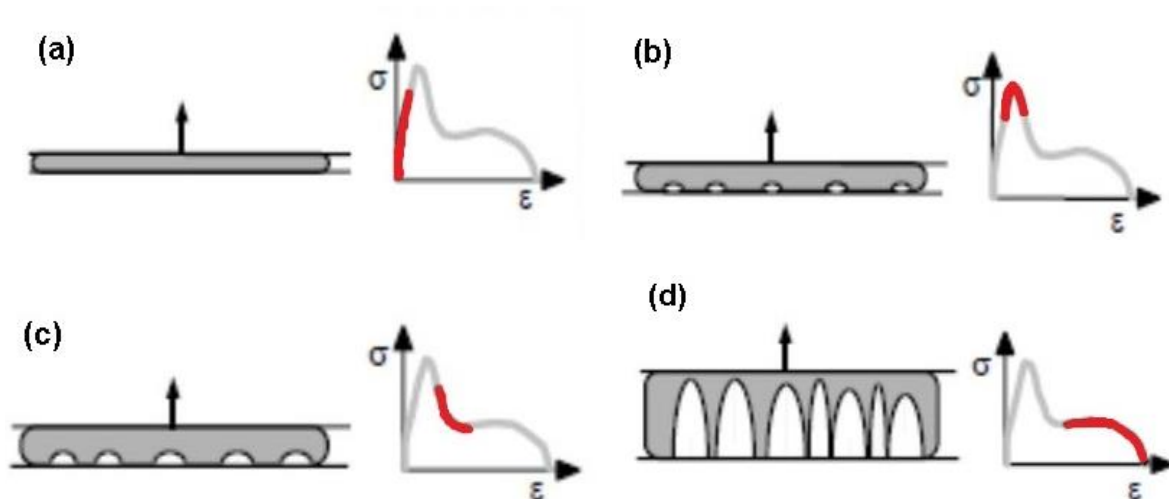


Abbildung 7: Schematische Darstellung des Ablösungsmechanismus eines PSAs von einem steifen Substrat^[44]

Der Ablösungsmechanismus des Tack-Tests ist in Abbildung 7 gezeigt: a) Die initiale Verformung ist homogen. b) Um die Spitzenspannung weisen sich die Nukleation und Wachstum von Hohlräumen auf. c) Die Hohlräume vergrößern sich dann parallel zur Kontaktfläche. d) Es bildet sich eine Fibrillierungsstruktur, wenn die Sonde von der Oberfläche des Substrats weiter entfernt wird.^[45]

2.3.2 Zugversuch

Zur Charakterisierung des Verformungsverhaltens eines PSAs wird der Zugversuch häufig durchgeführt. Der Quotient aus der verformten Länge der Probe und der unverformten Länge der Probe wird als Extension definiert. Es gilt^[46]:

$$\lambda = \frac{l}{l_0} \quad (17)$$

λ : Extension

l : verformte Länge der Probe

l_0 : unverformte Länge der Probe

Bei uniaxialer Extension eines PSAs zeigen sich sowohl einer Erweichung- als auch einer Verhärtungsprozess. Zur Analyse der Verformungseigenschaften eines PSAs wird die reduzierte Spannung, auch als „Mooney stress“ genannt, dargestellt^[47] (siehe Abbildung 8).

Zur Definition der reduzierten Spannung gilt die folgende Formel:

$$f^*(\lambda) = \frac{\sigma}{\left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2}\right)} \quad (18)$$

$f^*(\lambda)$: Mooney stress

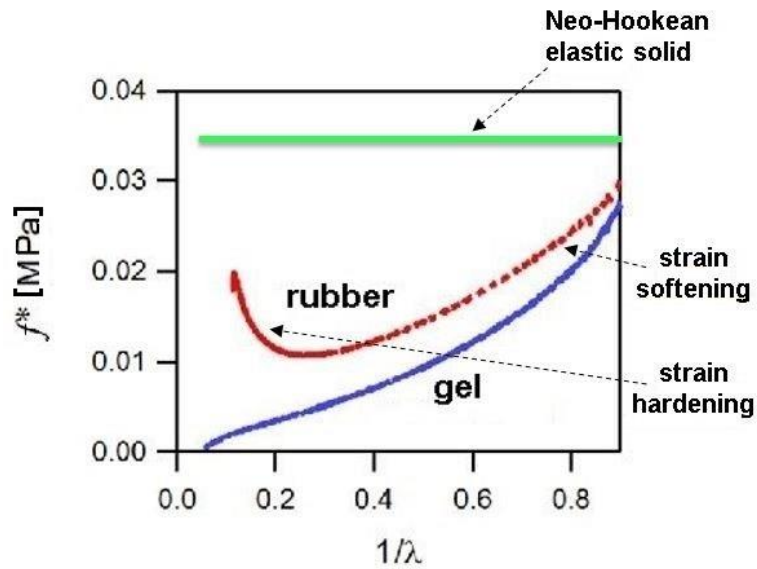


Abbildung 8: Darstellung des „Mooney Stress“ der typischen elastischen Materialien^[44]

3 Teil I: Eigenschaften und Charakterisierung von kristalliner Nanocellulose

3.1 Phasentrennung der CNC Dispersion

Dies Kapitel gibt in Teilen Inhalte wieder, welche sich auch schon in der Masterarbeit finden.^[48] Dies geschieht der Vollständigkeit halber. Im Rahmen dieser Arbeit wurde die CNC von „Process Development Center, the University of Maine, USA“ eingekauft. Durch Säurebehandlung mit Schwefelsäure wurde die CNC aus Naturzellstoff hergestellt. An der Oberfläche des CNC Partikels wurden die Hydroxylgruppen der Zellulose von den Sulfatgruppen substituiert, deshalb ist die CNC elektrisch negativ geladen.

3.1.1 Koexistenz der isotropen und anisotropen Phase

In der wässrigen Dispersion sind die CNC Partikeln negativ geladen. An der Oberfläche der CNC bildet sich eine elektrische Doppelschicht. In Abbildung 9 wird ein Überblick der geladenen CNC in der Dispersion gezeigt.

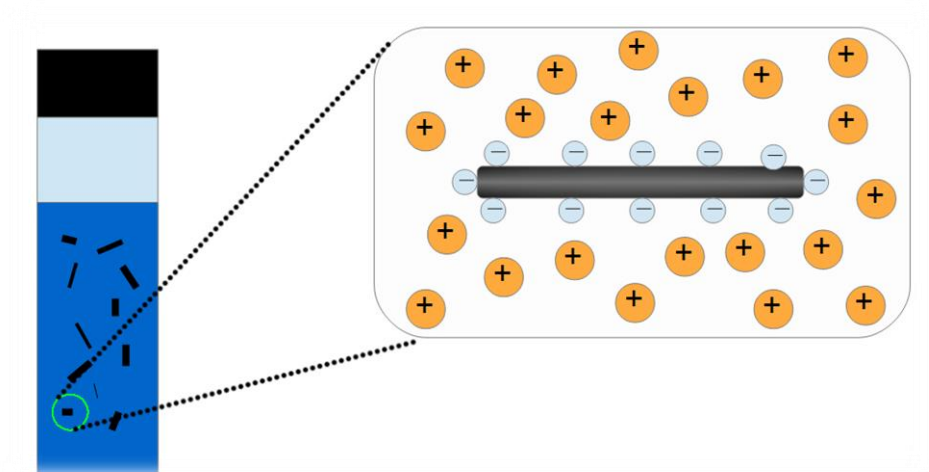


Abbildung 9: Geladene CNC Partikeln in der Dispersion

Die *Onsagers* Theorie wird von *Stroobants*, *Lekkerkerker* und *Odijk* modifiziert, die zur Erklärung der Phasentrennung von CNC Dispersionen ist die *SLO*-Theorie wichtig ist. Zur Definition der Koexistenzkonzentrationen C_i und C_a gilt es:

$$C_i = 3.290[(1 - 0.675h)b]^{-1} \quad (19)$$

$$C_a = 4.191[(1 - 0.730h)b]^{-1} \quad (20)$$

$$b = \frac{\pi}{4} L^2 D_{eff} \quad (21)$$

$$h = \frac{1}{k \cdot D_{eff}} \quad (22)$$

C_i ist die Koexistenzkonzentration der isotropen Phase, C_a ist die Koexistenzkonzentration der anisotropen Phase, D_{eff} ist der effektive Durchmesser der CNC, L ist die effektive Länge der CNC h ist der Verdrehungsfaktor, b ist der zweite Virialkoeffizient, k^{-1} ist die *Debye*-Länge (die Dicke der elektrischen Doppelschicht).

Nach *Onsager* Theorie kann die elektrostatische Abstoßung den effektiven Durchmesser der CNC erhöhen. Der effektive Durchmesser D_{eff} hängt von der ionischen Wechselwirkung ab, wobei die elektrische Abstoßung von der relativen Orientierung der Partikeln abhängig ist. Die elektrische Abstoßung in der isotropen Phase unterscheidet sich von der in der anisotropen Phase. Für die *Helmholtz'sche* freie Energie gilt:

$$\frac{\Delta F_i}{Nk_B T} = \frac{\mu^0}{k_B T} - 1 + \ln c' + bc' \quad (23)$$

$$\frac{\Delta F_a}{Nk_B T} = \frac{\mu^0}{k_B T} - 1 + \ln c' + q_1 + bc'(\rho + h\eta') \quad (24)$$

ΔF_i : *Helmholtz'sche* freie Energie der isotropen Phase

ΔF_a : *Helmholtz'sche* freie Energie der anisotropen Phase

μ^0 : chemisches Potenzial unter Standardbedingungen

k_B : *Boltzmann*-Konstante

T : absolute Temperatur

c' : Teilchendichte

q_1 : Ladungsdichte an der Oberfläche

ρ : Dichte der anisotropen Phase

η' : Aspektverhältnis

3.1.2 Kritische Konzentration der Phasentrennung

Zur Bestimmung der kritischen Konzentration der Phasentrennung wurden die CNC Dispersionen mit unterschiedlichen Konzentrationen hergestellt. Die Konzentration der CNC Dispersion wurde von 0.005 g/mL bis 0.150 g/mL variiert.

Nach dem Volumenanteil der isotropen und anisotropen Phase wurde ein Phasenübergangsdiagramm aufgezeichnet. Durch Extrapolation der Fit-Linie ist es zu sehen, dass die Phasentrennung bei der kritischen Konzentration von 0.05 g/mL auftritt und die CNC Dispersion bei der Konzentration von 0.15 g/mL völlig anisotrop ist (siehe Abbildung 10).

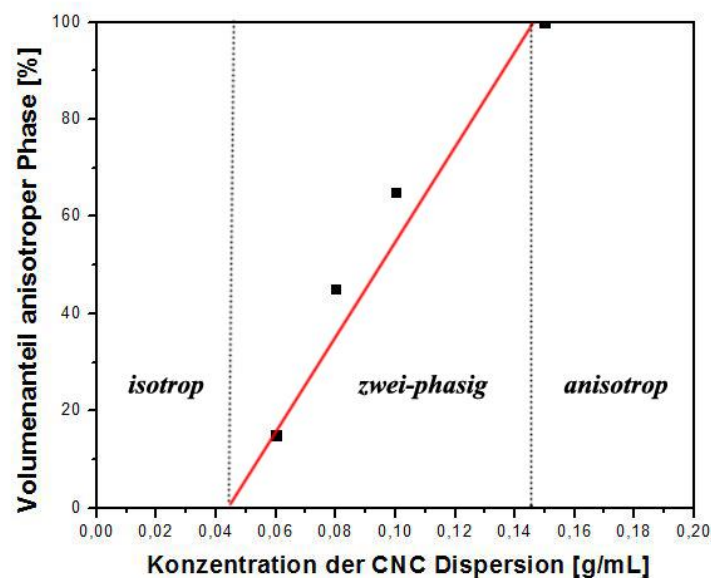


Abbildung 10: Phasenübergangsdiagramm der CNC Dispersion^[48]

Die Phasentrennung kann dadurch erklärt werden, dass die elektrische Wechselwirkung und *Van-der-Waals* Wechselwirkung zwischen den geladenen Partikeln in der wässrigen Dispersion mit steigender Konzentration der CNC stark erhöht werden. Deswegen tritt eine Entropiedifferenz zwischen den isotropen und anisotropen Phasen auf (Gleichung 23 und 24). Dies führt zu einem Koexistenz der isotropen und anisotropen Phasen.

3.2 Partikelgrößenermittlung durch Analyse von Rasterkraftmikroskopie (AFM)

Die Größenverteilung der CNC-Stäbchen ist von großen Bedeutung. Zur Analyse der Größenverteilung wurde auf ein Bild von Rasterkraftmikroskopie (AFM) zurückgegriffen, welches Herr Sven Schubert in seiner Bachelorarbeit erstellt hat. Einzelheiten zur Präparation der Messungen finden sich in der Bachelorarbeit von Herr Schubert. Das Bild ist in Abbildung 11 wiedergegeben.^[49]

Für die AFM-Messungen wurde das Gerät „Nanoscope III“ der Firma Digital Instruments verwendet. Die Siliziumnadeln der Firma Nanosensors wurde als Sensoren für das „tapping mode“ eingesetzt. Dies sind die technische Daten der Siliziumnadeln: Länge des Federarms 125 μm , Federkonstante $k = 10$ bis 130 N/m , Resonanzfrequenz 204 bis 497 kHz. Die AFM-Bilder wurden im „Tapping Mode“ (0.5 Hz, 2 μm Scangröße) aufgenommen und mit dem Programm „Nanoscope III 5.13r9“ ausgewertet.

Zur Präparation der AFM-Proben diente ein scheibenförmiges Glimmer-Blatt mit einem Durchmesser von 0.8 cm als das Substrat. Die Oberfläche des Glimmer-Blattes wurde durch für eine Stunde in Polydiallyldimethylammoniumchlorid-Lösung (0.5 Gew. -%) gereinigt und hydrophiliert. Nachdem wurde das Substrat mit Reinstwasser gespült und getrocknet. Mit Hilfe der Rotationsbeschichtung (engl. spin coating) wurde ein Tropfen von hochverdünnter CNC Dispersion (0.005 Gew. -%) auf das Substrat aufgetragen.

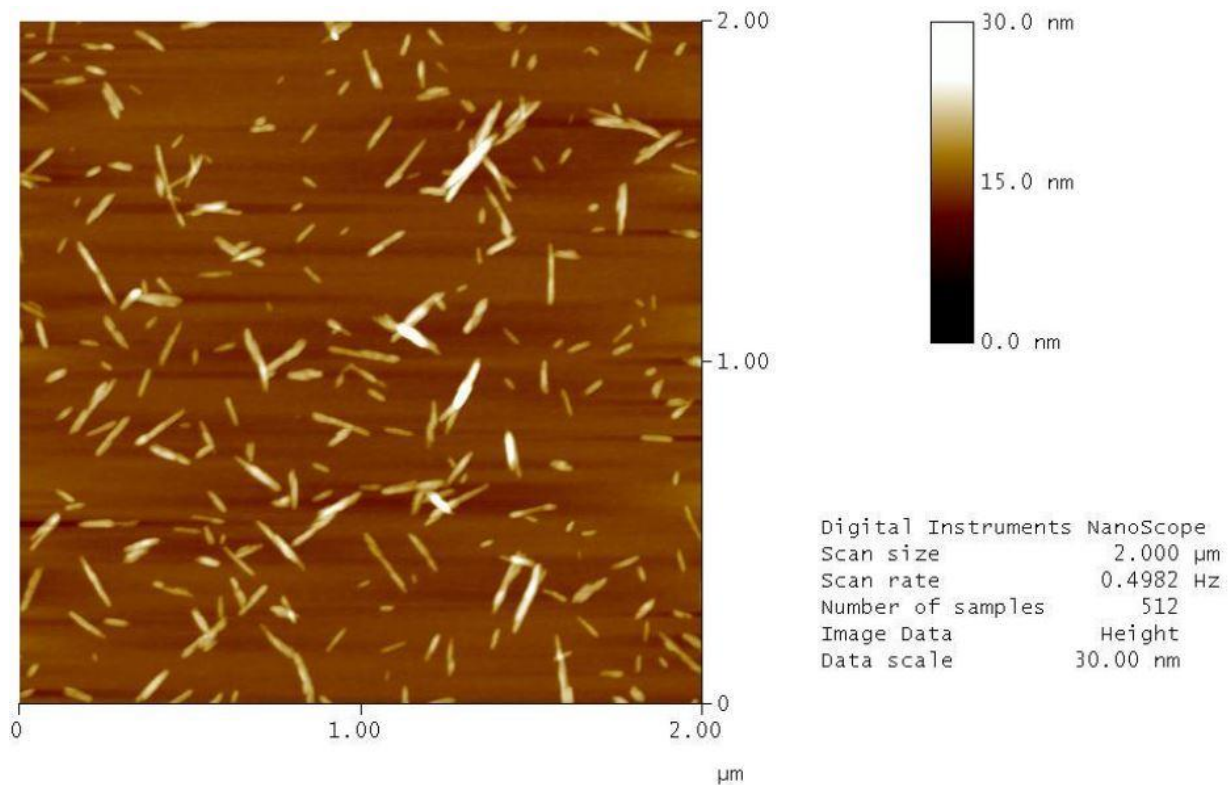


Abbildung 11: aufgenommenes Bild des CNC aus der Rasterkraftmikroskopie^[49]

Zur Auswertung der Abmessung des CNC Partikels wurden zufällig 100 Partikeln von dem AFM-Bild ausgewählt, worauf ca. 200 Teilchen zu sehen waren. Die Statistik der Länge, des Durchmessers sowie des Aspektverhältnisses sind in den Histogrammen dargestellt. (siehe Abbildung 12, 13 und 14) Die bestimmten Mittelwerte sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Tabelle 1: AFM-Ergebnisse des CNC Partikels

	Mittelwert	Standardabweichung	Minimum	Maximum
Durchmesser [nm]	51.53	14.11	23.81	87.30
Länge [nm]	325.74	151.23	92.59	740.74
Aspektverhältnis	6.60	3.58	2.56	21.73

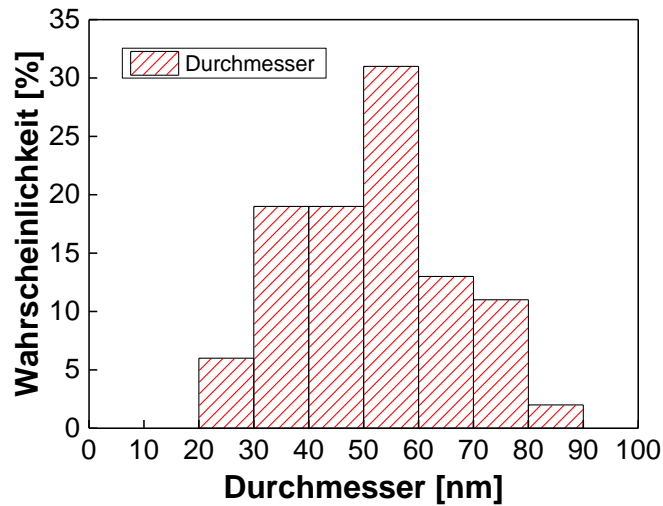


Abbildung 12: Statistik des Durchmesser des CNC Partikels

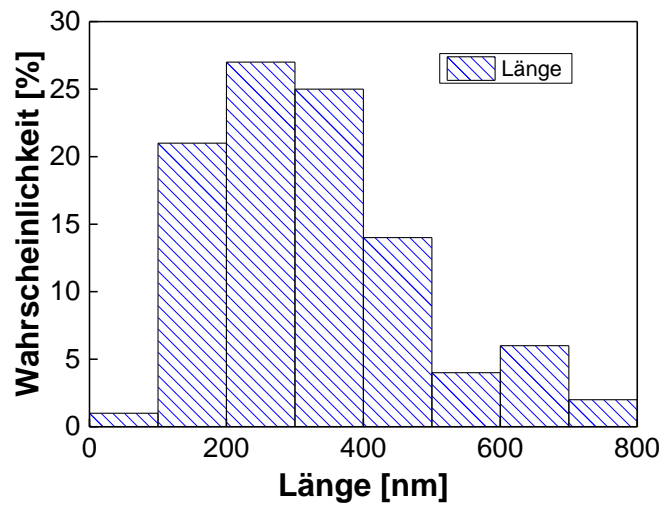


Abbildung 13: Statistik der Länge des CNC Partikels

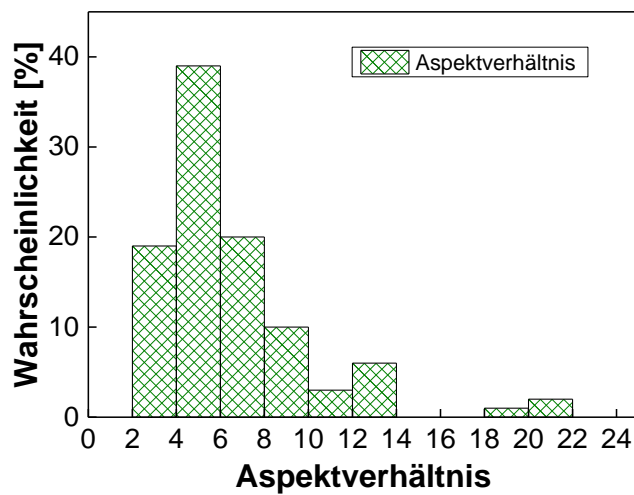


Abbildung 14: Statistik des Aspektverhältnisses des CNC Partikels

3.3 Ladungsdichte des CNC Partikels

Die Ladungsdichte des CNC Partikels wurde mit einem „Partikelladungsdetektor PCD 02“ der Firma Müttek Analytik GmbH (Herrsching, Deutschland) ermittelt. Das Messgerät besteht aus einem zylindrischen Probengefäß aus Polytetrafluorethylen (PTFE) und einem Verdrängerkolben, der sich mit einer konstanten Frequenz von 4 Hz auf und ab bewegen kann. Durch die oszillierende Bewegung des Verdrängerkolbens wird eine Strömung entlang der Wand des Probengefäßes erzeugt. Die zu untersuchende CNC Partikel sind an der PTFE-Oberfläche adsorbiert. Durch Abscherung der diffusen Schicht des Ladungsträgers wird das Strömungspotential induziert. Mit der zwei Silberelektroden wird das Signal gemessen. In Abbildung 15 ist der Aufbau des Partikelladungsdetektors schematisch dargestellt.

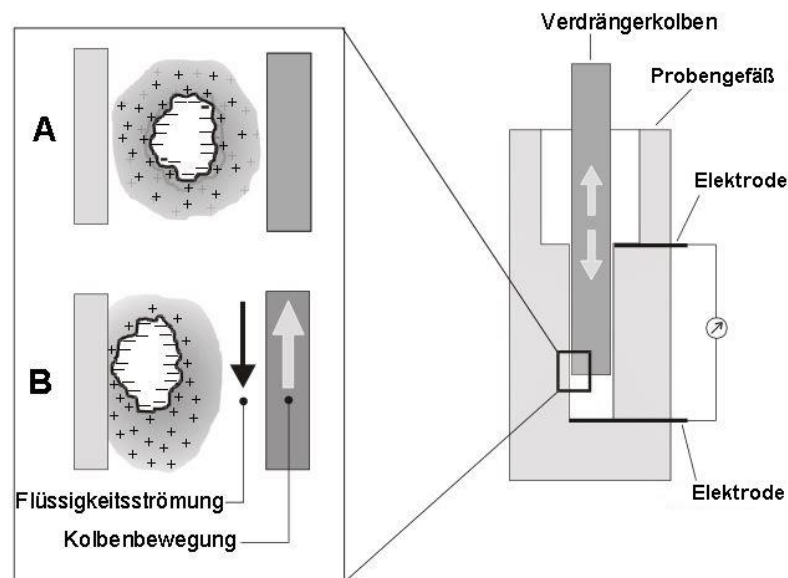


Abbildung 15: Aufbau des Partikelladungsdetektors
 (A) Kolben in Ruhe (B) oszillierende Kolbenbewegung^[50]

Die Untersuchung zur Ladungsdichte wurde in zwei Versuchsreihen durchgeführt, wobei die Konzentration der CNC Dispersion sich von 0.01 % und 0.05% (Gew. -%) variierte und Polydiallyldimethylammoniumchlorid (Poly(DADMAC)) als Titer verwendet wurde. Die zu untersuchende CNC Dispersion wurde in das Probengefäß eingewogen. Die Probenmenge betrug 10 mL, da eine ständige Bedeckung der Messelektroden gewährleistet werden musste. Die Titrierspitze wurde in das Probengefäß gesteckt. Nach Anschaltung des Antriebsmotors wurde die verdünnte Poly(DADMAC) Lösung 0.1 mL/min in der CNC Dispersion titriert. In Abbildung 16 und 17 ist das Strömungspotential gegen Verbrauch des Titors aufgetragen. Tabelle 2 zeigt die Versuchsdaten und Ergebnisse der Polyelektrolyttitration. Mit Gleichung 1 kann die Ladungsdichte q des CNC Partikels ausgewertet werden.

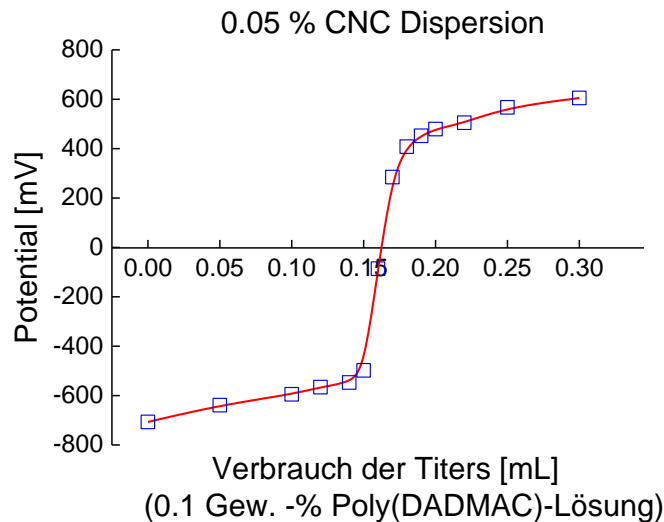


Abbildung 16: Polyelektrolyttitration für 0.05% (Gew. -%) CNC Dispersion

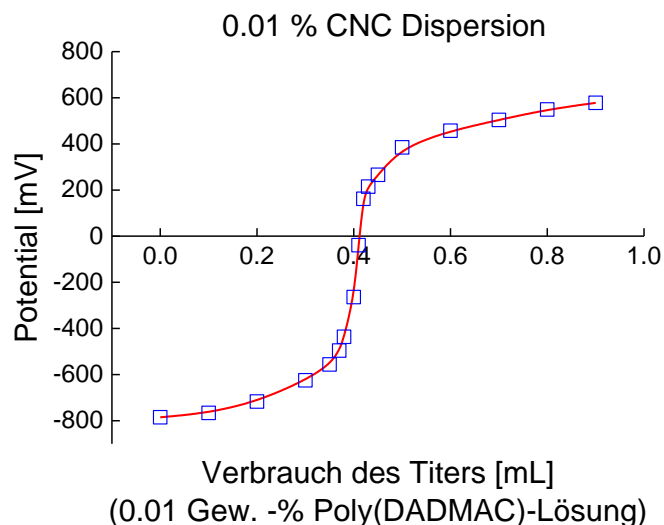


Abbildung 17: Polyelektrolyttitration für 0.01% (Gew. -%) CNC Dispersion

Tabelle 2: Versuchsdaten der Polyelektrolyttitration

0.05 % CNC Dispersion (Gew. -%)		0.01 % CNC Dispersion (Gew. -%)	
Konzentration des Titrers (Gew. -%)	0.1	Konzentration des Titrers (Gew. -%)	0.01
Verbrauch an Titer [g]	0.164	Verbrauch an Titer [g]	0.413
Masse der CNC [g]	0.006225	Masse der CNC [g]	0.001286
Ladungsdichte [C/g]	15.72	Ladungsdichte [C/g]	19.17

Beruhend auf der Dichte und Abmessung der CNC wurde die Ladungsdichte des CNC Partikels um $0.155 \text{ e} \cdot \text{nm}^{-2}$ errechnet, wobei die Elementarladung für ein CNC Partikel mit einer Dimension von $7 \cdot 7 \cdot 115 \text{ nm}^3$ war.^[51, 52] Mit der Ergebnisse von AFM-Messungen (Kapitel 3.2) ist es möglich, dass die Ladungsdichte, die von der Polyelektrolyttitration ausgewertet wurde, auf Elementarladung pro Flächeneinheit weiter umzurechnen.

Für die Fläche und Volumen eines stäbchenförmigen CNC Partikels ergibt sich nach folgenden Gleichungen:

$$A_0 = 2\pi r^2 + 2\pi r \bar{L} \quad (25)$$

$$V_0 = \pi r^2 \cdot \bar{L} \quad (26)$$

A_0 : Fläche eines CNC Partikels

V_0 : Volumen eines CNC Partikels

r : durchschnittlicher Radius des CNC Partikels

\bar{L} : durchschnittliche Länge des CNC Partikels

Für das gesamte Volumen und die gesamte Fläche des CNC Partikels in der Probe gilt die folgende Formel:

$$V_{Probe} = \frac{m_2}{\rho_{CNC}} \quad (27)$$

$$A_{Probe} = \frac{V_{Probe}}{V_0} \cdot A_0 \quad (28)$$

V_{Probe} : gesamtes Volumen der CNC Partikeln in der Probe

A_{Probe} : gesamte Fläche der CNC Partikeln in der Probe

m_2 : Masse der CNC Partikeln in der Probe

Nach Gleichung 1 berechnet sich die gesamte Ladung der Probe wie folgt:

$$Q = \frac{m_1 \cdot c \cdot F}{M} \quad (29)$$

Q : gesamte Ladung der CNC Partikeln

m_1 : Verbrauch an Titer

c : Konzentration des Titers

F : *Faraday*-Konstante

M : Molmasse der Wiederholeinheit des Titers

Mit obigen Gleichungen ergibt sich für die Ladungsdichte des CNC Partikels folgender Zusammenhang:

$$q = \frac{Q}{A_{Probe} \cdot e} \cdot \xi \quad (30)$$

q : Ladungsdichte des CNC Partikels

e : Elementarladung

ξ : Manning Parameter (Kondensation der Gegenionen, $\xi \approx 0.33^{[53, 54]}$)

Tabelle 3: Ladungsdichte des CNC Partikels

	0.05 % CNC Dispersion (Gew. -%)	0.01 % CNC Dispersion (Gew. -%)
durchschnittliche Länge des CNC Partikels [nm]	325.7	325.7
durchschnittlicher Radius des CNC Partikels [nm]	25.8	25.8
Dichte von CNC [g · cm⁻³]	1.6	1.6
Ladungsdichte [e · nm⁻²]	0.6	0.7

In Tabelle 3 sind die umgerechnete Ladungsdichte des CNC Partikels dargestellt. Im Vergleich mit dem Messwert von Araki et al.^[79-81] weist es eine Abweichung auf, jedoch liegen die beide Messwerte in einer gleichen Größenordnung. Die Abweichung könnte dadurch erklärt werden, dass die CNC Produkte vielfältig sind und die Verarbeitungstechnik die Eigenschaften der Oberfläche des CNC Partikels stark beeinflussen kann. Die Ladungsdichte hängt von der Menge der anionischen Gruppe auf der Oberfläche des CNC Partikels ab.

3.4 Chemische Modifizierung von CNC

Es ist bekannt, dass die Grenzflächenwechselwirkung zwischen dem Nanofüllstoff und Matrixmaterial die physikalischen und mechanischen Eigenschaften des verstärkenden Materials stark beeinflussen kann.^[55, 56] Aufgrund der Hydrophilie der CNC ist es schwierig, einen guten Verstärkungseffekt von CNC in einem wasserunlöslichen oder wasser-undispergierbaren Polymer, das als die Matrix dient, zu erreichen. Diese Einschränkung beruht hauptsächlich auf der Affinität der CNC zu Wasser und der Undispergierbarkeit der CNC im organischen Lösungsmittel.^[57]

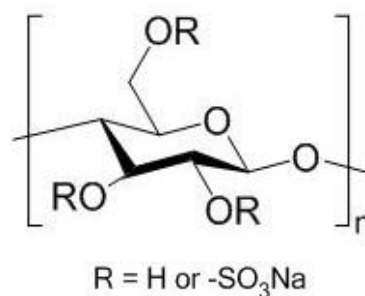


Abbildung 18: chemische Struktur der Wiederholeinheit von CNC

Gemäß der molekularen Struktur der CNC, ist es möglich, dass die Oberfläche der CNC durch chemischen Reaktionen modifiziert wird (siehe Abbildung 18). Durch chemischen Reaktionen auf die Hydroxyl- oder Sulfatgruppen kann die Modifizierung durchgeführt werden.^[58] Unter Einsatz der CNC in Essigsäureanhydrid erfolgt ein Austausch von der Hydroxylgruppe oder Sulfatgruppe durch eine Acetylgruppe, wobei die acetylierte CNC als Produkt entsteht.^[59] Abbildung 19 ist die Darstellung der Acetylierungsreaktion von CNC mit Essigsäureanhydrid.

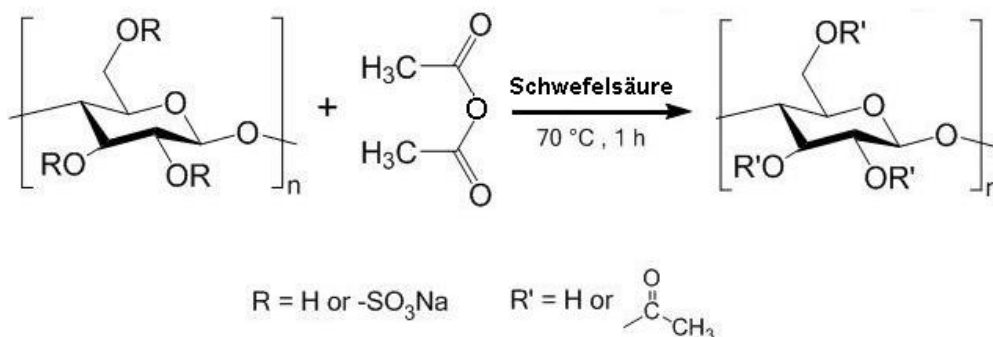


Abbildung 19: Darstellung der Acetylierung von CNC mit Essigsäureanhydrid

Zur Acetylierung der CNC wurde 10 g CNC in 50 mL Essigsäureanhydrid eingegeben. Mit einem Einsatz von 0.01 mL 98 % (Gew. -%) Schwefelsäure (als Katalysator) wurde die Reaktionsmischung bei 70 °C für 6 h gerührt. Nach Beendigung der Reaktion wurde das Produkt durch Zentrifugation und Filtration von flüssiger Phase abgetrennt. Danach erfolgte die Spülung mit Wasser und Ethanol. Das Produkt wurde im Hochvakuum 48 h bei Raumtemperatur getrocknet. Zur Analyse des Produkts wurde die Infrarotspektroskopie der abgeschwächten Totalreflexion (engl. attenuated total reflection, ATR) durchgeführt. In Abbildung 20 sind die Spektren von CNC und acetylierte CNC.

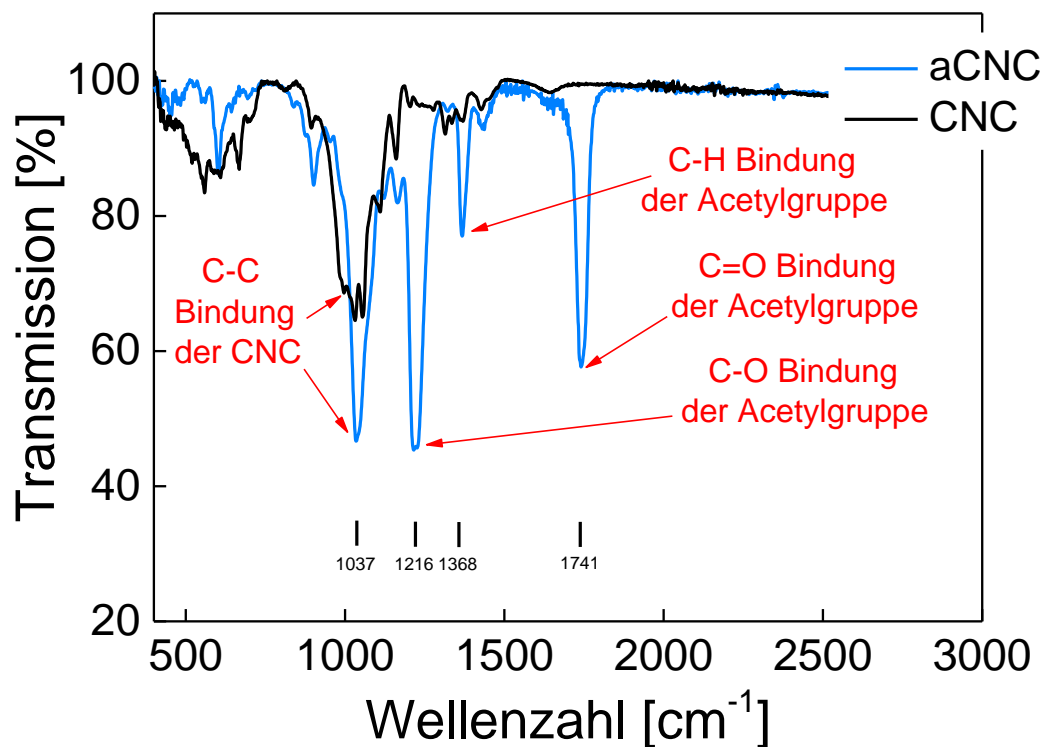


Abbildung 20: ATR-Infrarotspektren der CNC und aCNC

Wie in der Abbildung 20 gezeigt wird, im Vergleich mit dem Spektrum von CNC, ist es darin deutlich zu sehen, dass die Signale der Acetylgruppe bei der Probe von acetylierter CNC auftauchen. Die C-C Bindung der Polymerhauptkette des Nanocellulose ist bei Wellenzahl 1037 cm^{-1} zu erkennen. Bei 1261 cm^{-1} befindet sich der Peak von C-O Bindung der Acetylgruppe. Das Signal der C-H Bindung der Acetylgruppe ist bei 1368 cm^{-1} erkennbar. Die C=O Bindung der Acetylgruppe liefert ein starkes Signal bei Wellenzahl 1741 cm^{-1} . Mittels des FTIR-Spektrums kann es bestimmt werden, dass die Acetylierung von CNC erfolgreich ausgeführt wurde.

4 Teil II: E-Feld-induzierte Orientierung von kristalliner Nanocellulose

4.1 Der elektro-optischer *Kerr*-Effekt

Unter dem elektro-optischen *Kerr*-Effekt versteht man, dass die optische Eigenschaften eines Mediums durch Anlegen eines externen elektrischen Wechselfeld geändert werden, da die Ladungsträger unter dem Einfluss des E-Felds neue Ausrichtung oder Orientierung bilden können. Daraus wird die Doppelbrechung dieses Mediums resultiert.^[60] Für den Doppelbrechungswert ergibt sich folgende Gleichung^[61]:

$$\Delta n = \lambda_L \cdot K \cdot E^2 \quad (31)$$

Δn : Doppelbrechungswert

λ_L : Wellenlänge des Lichts

E : elektrische Feldstärke

K : *Kerr*-Konstante

Die Stärke des *Kerr*-Effekts ist von den Eigenschaften des Materials abhängig. In einem optisch transparenten Medium wie z.B. Kristall und Flüssigkeit ist es stark ausgeprägt und damit deutlich zu beobachten. Darüber hinaus hängt der *Kerr*-Effekt von der Polarisation- und Ausbreitungsrichtung des bestrahlenden Lichts im optischen Medium ab. Es wird auch von der Richtung des elektrischen Felds zu den Kristallachsen beeinflusst.

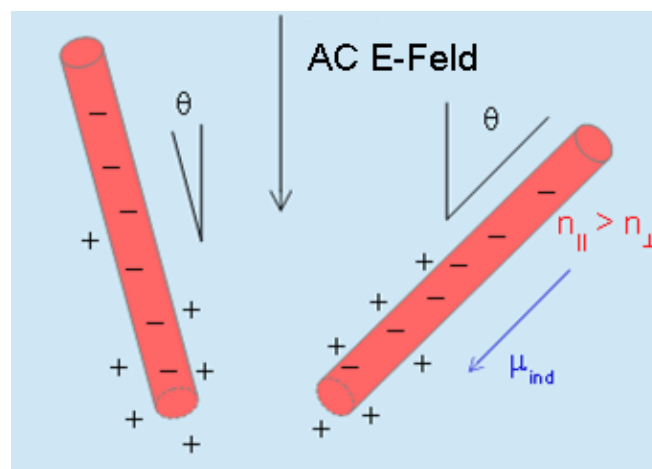


Abbildung 21: Das induzierte Dipolmoment des CNC Partikels durch Anlegen eines E-Feld

($n_{||}$ und n_{\perp} : Brechungsindex von CNC, μ_{ind} : induzierter Dipol)

Die elektrische Doppelbrechung einer CNC Dispersion resultiert aus dem permanenten induzierten elektrischen Dipolmoment.^[62] In Abbildung 21 ist es zu sehen, dass der induzierte Dipol des stäbchenförmigen CNC Partikels durch die Bewegung der Gegenionen an der Oberfläche erzeugt wird. Beim Anlegen eines externen elektrischen Wechselfelds bewegen sich die Gegenionen entlang der Oberfläche. Dabei entsteht ein Drehmoment für die Ausrichtung des CNC Stäbchens. Dies führt zu einer elektrischen Doppelbrechung.^[63-66]

4.2 Experimenteller Aufbau

Um die induzierte elektrische Doppelbrechung zu untersuchen, wurde in dieser Arbeit eine *Kerr-Zelle* verwendet. Die *Kerr-Zelle* ist ein Plattenkondensator, zwischen dessen Elektroden die Probe vorliegt. An der beiden Seiten der *Kerr-Zelle* befinden sich zwei Polarisatoren, die 90° zueinander gekreuzt und 45° zur Richtung des elektrischen Felds sind. Die Probe in der *Kerr-Zelle* wird mit einem Laserstrahl bestrahlt. Die Änderung der Laserintensität wird durch ein Photomultiplier detektiert. In Abbildung 22 ist der experimentelle Aufbau schematisch dargestellt.

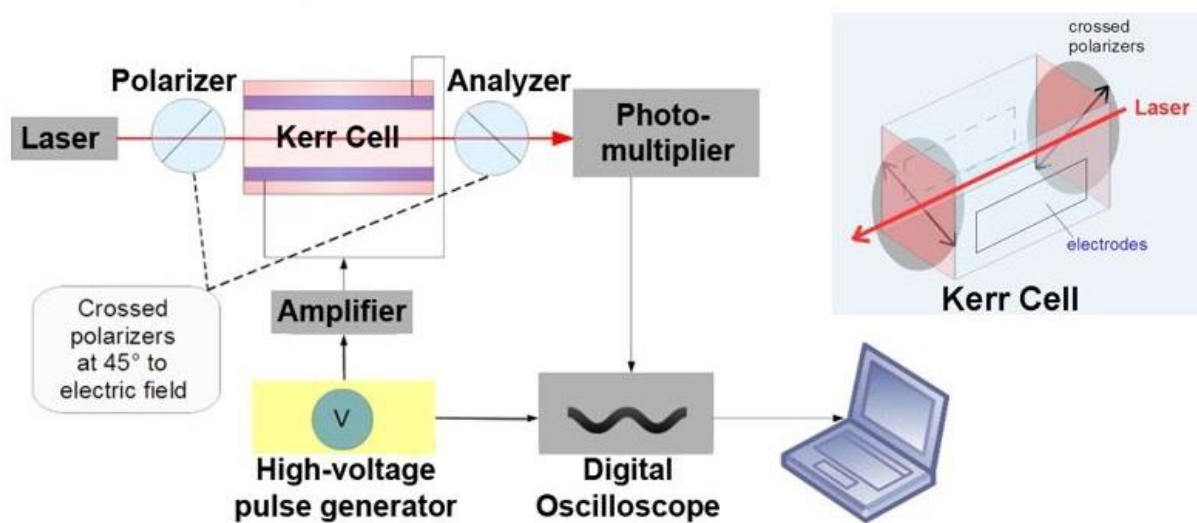


Abbildung 22: Schematischer Aufbau der Messapparatur zur elektrischen Doppelbrechung

Für eine optisch isotrope Probe wird kein Licht durchgelassen, da die zwei Polarisatoren senkrecht gekreuzt sind. Beim Anschalten vom Hochspannungspulsgenerator und Leistungsverstärker wird ein E-Feld auf der Probe angelegt, sodass eine mögliche optische Anisotropie bzw. eine Doppelbrechung induziert wird. Damit kann die Laserintensität am Photomultiplier gemessen. Ohne E-Feld wird die Lichtdurchlässigkeit der *Kerr-Zelle* schnell abgeschaltet. Der Hochspannungspulsgenerator und der Photomultiplier werden mit einem digitalen Oszilloskop verbunden, wobei das Signal des Lichts sowie des Hochspannungsimpulses aufgezeichnet wird. Die Messdaten werden in einem Computer analysiert und abgespeichert.

4.3 Vorversuche

Da im Rahmen dieser Arbeit die Änderung der Laserintensität mit dem Photomultiplier gemessen werden sollte, war es nötig, die Amplitude des Lichts I_0 vorher zu bestimmen. Bei dem Photomultiplier gab es 12 Stufen der unterschiedlichen Empfindlichkeit. In dieser Versuchsreihe wurde die Amplitude des Lichts von Stufe 7 bis 10 mit einer CNC Dispersion (0.5 Gew. -%) bei Raumtemperatur gemessen. Um das Photomultiplier nicht durchbrennen zu lassen, wurde die Messungen nur bei kleiner Lichtdurchlässigkeit durchgeführt. Ein von den zwei 90° gekreuzten Polarisatoren wurde in einem kleinen Winkel (0° bis 2.05°) gedreht, damit wurde ein kleiner korrigierter Winkel verstellt und das Lichtsignal gemessen. Mittels der Fit-Kurve der Messdaten wurde die Amplitude des Lichts ermittelt. Für die Fit-Kurve der Lichtintensitätsänderung gilt die folgende Gleichung:

$$y = y_0 + I_0 \cdot \left(\sin \frac{x \cdot \pi}{180} \right)^2 \quad (32)$$

y_0 : Abschnitt an der y-Achse

I_0 : Amplitude des Lichts

x : Signal des Photomultipliers

In Tabelle 4 sind die Messdaten von dem Photomultiplier bei Empfindlichkeitsstufe 7 bis 10. In Abbildung 23, 24, 25 und 26 sind die Signale vom Photomultiplier, Fit-Kurve sowie die Amplitude des Lichts dargestellt.

Tabelle 4: Messungen vom Photomultiplier bei Empfindlichkeitsstufe 7 bis 10

Empfindlichkeitsstufe 7		Empfindlichkeitsstufe 8	
korrigierter Winkel [$^\circ$]	Signal des Photomultipliers [V]	korrigierter Winkel [$^\circ$]	Signal des Photomultipliers [V]
0	-0.046	0	-0.026
0.8	0.16	0.4	0.208
1.3	0.506	0.65	0.537
1.8	1.081	0.9	1.088
2.15	1.612	1.25	2.155
2.55	2.22	1.55	3.51
2.9	3.171	1.85	5.09
3.15	3.742	2.05	6.32
$I_0 = 1256.5$		$I_0 = 4965.9$	

Empfindlichkeitsstufe 9		Empfindlichkeitsstufe 10	
korrigierter Winkel [°]	Signal des Photomultipliers [V]	korrigierter Winkel [°]	Signal des Photomultipliers [V]
0	-0.02	-0.05	0.165
0.2	0.227	0	0.14
0.4	0.504	0.1	0.42
0.55	1.015	0.2	0.99
0.7	2.06	0.25	1.515
0.9	3.521	0.35	2.52
1.05	5.02	0.55	5.13
$I_0 = 14849.3$		$I_0 = 55475.6$	

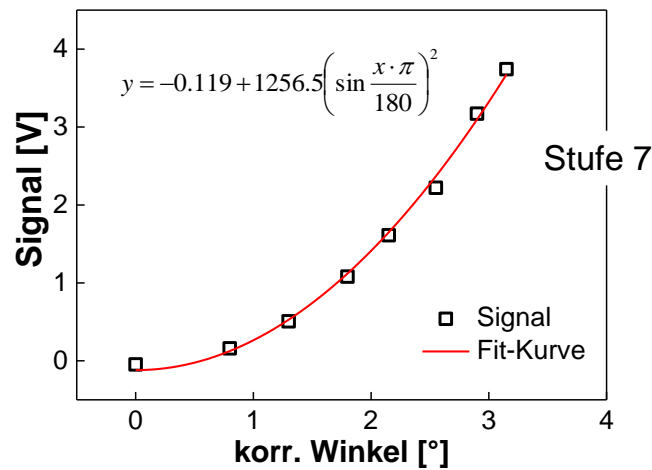


Abbildung 23: Ergebnisse der Messungen
zur Bestimmung der Amplitude des Lichts bei Empfindlichkeitsstufe 7

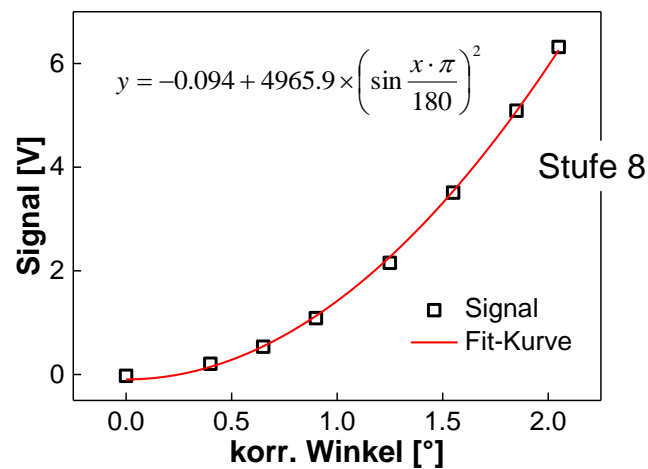


Abbildung 24: Ergebnisse der Messungen
zur Bestimmung der Amplitude des Lichts bei Empfindlichkeitsstufe 8

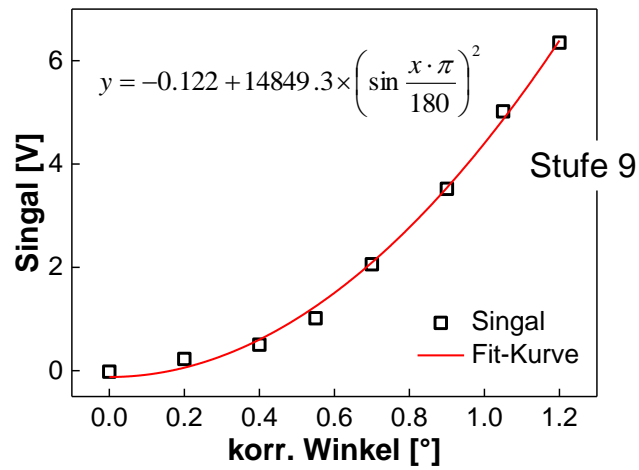


Abbildung 25: Ergebnisse der Messungen
zur Bestimmung der Amplitude des Lichts bei Empfindlichkeitsstufe 9

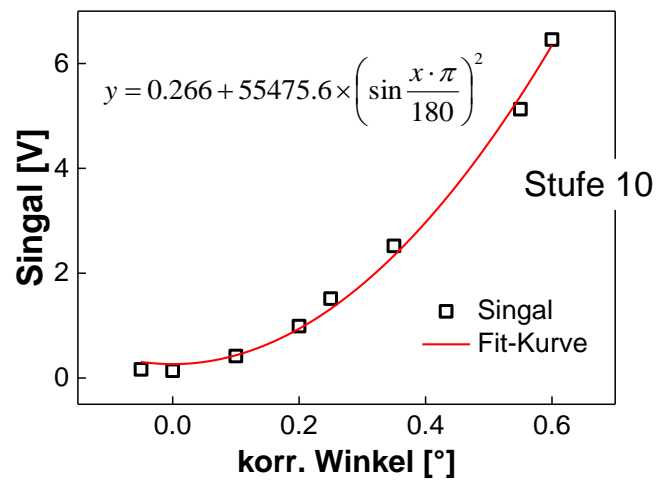


Abbildung 26: Ergebnisse der Messungen
zur Bestimmung der Amplitude des Lichts bei Empfindlichkeitsstufe 9

4.4 Ergebnisse und Diskussion

4.4.1 Der nematische Ordnungsparameter

Zur Untersuchung der elektrischen Doppelbrechung wurde die CNC Dispersionen von unterschiedlichen Konzentrationen in der *Kerr*-Zelle zugegeben. Die Konzentration der CNC Dispersion variiert von 0.05 % bis 3.0 % (Gew. -%). Zur Erzeugung des elektrischen Wechselfelds wurde ein Funktionsgenerator (Agilent 33220A) verwendet, dadurch wurde eine Rechteckspannung mit der Amplitude von 10 V und der Frequenz von 10 kHz erzeugt. Mit Hilfe des HV-Verstärkers wurde die Amplitude der Spannung bis zu 100 V vergrößert. Die Messungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt. In Abbildung 27 ist das elektrische Signal des Photomultipliers in Zusammenhang mit dem zeitlichen Verlauf der angelegten Wechselfspannung.

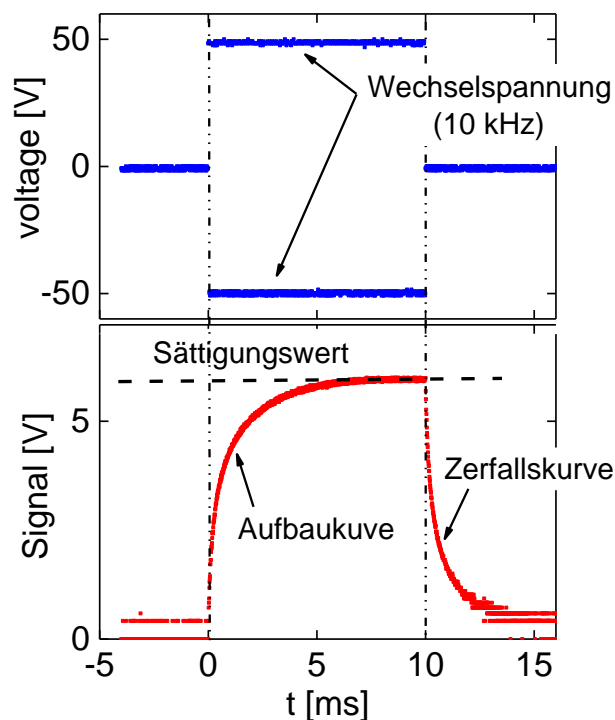


Abbildung 27: Schnelle Spannungsimpulse und die induzierte Anisotropie von einer 0.5 % (Gew. -%) CNC Dispersion

Wie in Abbildung 27 zu erkennen ist, dass eine Aufbaukurve beim Anschalten des Spannungsimpulses sowie eine Zerfallskurve beim Ausschalten des Spannungsimpulses entstehen. Darüber hinaus wird ein Sättigungswert auf der Aufbaukurve beobachtet. Mit dem Sättigungswert kann die induzierte Doppelbrechungswert ausgewertet werden. Es gilt:

$$I = I_0 \cdot \sin^2 \left(\frac{\Delta n \cdot L_K}{\lambda_L} \right)$$

$$\lambda_L = \frac{\lambda_{vac}}{n_{H_2O}}$$

Da $\sin^2 \left(\frac{\Delta n \cdot L_K}{\lambda_L} \right) \ll 1$, ist $\sin^2 \left(\frac{\Delta n \cdot L_K}{\lambda_L} \right) \approx \left(\frac{\Delta n \cdot L_K}{\lambda_L} \right)^2$, ergibt sich die folgende Formel:

$$\Delta n = \frac{\lambda_{vac}}{L \cdot n_{H_2O}} \sqrt{\frac{I}{I_0}} \quad (33)$$

I : Intensität des Lichts

I_0 : Amplitude des Lichts

Δn : Doppelbrechungswert

L_K : Länge der *Kerr*-Zelle

λ_L : Wellenlänge des Lichts

λ_{vac} : Wellenlänge des Lichts im Vakuum

n_{H_2O} : Brechungsindex von Wasser

Für den Grad der induzierten Orientierung lässt sich auf eine einfache und direkte Weise als ein nematischer Ordnungsparameter S definieren^[67]:

$$S = \frac{1}{2} (3 \langle \cos^2(\theta) \rangle - 1) \quad (34)$$

wobei θ der Winkel zwischen der Längsachse des CNC Stäbchens und des externen elektrischen Felds ist. Der Doppelbrechungswert Δn kann in einem nematischen Ordnungsparameter S konvertiert werden. Es gilt:

$$\Delta n = \phi_{CNC} (n_{||,CNC} - n_{\perp,CNC}) \cdot S \quad (35)$$

$$\phi_{CNC} = \frac{c_{CNC}}{c_{CNC} + \frac{\rho_{CNC}}{\rho_{H_2O}} (1 - c_{CNC})} \quad (36)$$

ϕ_{CNC} : Volumenanteil von CNC

$n_{||,CNC}, n_{\perp,CNC}$: Brechungsindex von CNC ($n_{||} = 1.595$, $n_{\perp} = 1.534$)^[68]

c_{CNC} : Konzentration von CNC (Gew. -%)

ρ_{CNC} : Dichte von CNC

ρ_{H_2O} : Dichte von Wasser

**Tabelle 5: Der induzierte Doppelbrechungswert und
der nematische Ordnungsparameter der CNC Dispersion
(unter E-Feld Spannung 100 V, Frequenz 10 kHz)**

c_{CNC} [Gew. -%]	0.05	0.1	0.3	0.5	1.0	3.0
$\Delta n [\times 10^{-7}]$	3.19957	3.75499	5.18341	5.87653	3.27377	1.42613
S [%]	1.57	0.92	0.42	0.29	0.08	0.01

Mit Gleichung 33, 34, 35 und 36 können die nematischen Ordnungsparameter der CNC Dispersionen von unterschiedlichen Konzentrationen ausgerechnet werden. In Tabelle 5 sind die induzierten Doppelbrechungswerte und die nematischen Ordnungsparameter der CNC Dispersionen zusammengefasst. Der nematische Ordnungsparameter scheint relativ klein zu sein, jedoch ist es erstaunlich groß, da es mit normalen Polyelektrolyten nie erreicht werden kann.^[69] Zur Gewährleistung der Sicherheit im Labor wurde in dieser Arbeit nur eine maximale elektrische Spannung von 100 Volt auf die Probe verwendet. Wenn die Spannung des elektrischen Felds erhöht wird, könnte der nematische Ordnungsparameter der CNC Dispersion ebenfalls vergrößert werden.

4.4.2 Zerfallskinetik (Abklingzeit der CNC)

Wie in Kapitel 4.4.1 gezeigt wurde, wies eine Zerfallskurve nach dem Abschalten des externen E-Felds auf. Um die Zerfallskinetik zu untersuchen, muss die Zerfallskurve zunächst mit einer Fit-Kurve angepasst werden. Mittels der Gleichung der Fit-Kurve kann die Abklingzeit von CNC ermittelt werden. Für die Fit-Kurve der Zerfallskurve gilt folgende Gleichung:

$$y = y_0 + A_s \cdot e^{-\left(\frac{t-t_0}{\tau_{exp}}\right)^\beta} \quad (37)$$

y_0 : y-Achsenabschnitt

A : Sättigungswert des Signals

t_0 : x-Achsenabschnitt

β : der streckende Exponent

τ_{exp} : experimentelle Abklingzeit

$$\tau_{CNC} = 2\tau_{exp} \quad (38)$$

τ_{CNC} : Abklingzeit der CNC

Da die Intensität des Lichts I proportional zur Doppelbrechungswert Δn^2 ist (Kapitel 4.4.1),

wobei $\Delta n^2 = \Delta n_0^2 \cdot \left(e^{-\frac{t}{\tau_{CNC}}}\right)^2 = \Delta n_0^2 \cdot e^{-\frac{2t}{\tau_{CNC}}} = \Delta n_0^2 \cdot e^{-\frac{t}{\tau_{exp}}}$, deswegen ist $\tau_{exp} = \frac{1}{2}\tau_{CNC}$.

In Abbildung 28 ist ein Beispiel der Zerfallskurve von einer 0.05 % (Gew. -%) CNC

Dispersion sowie seiner Fit-Kurve.

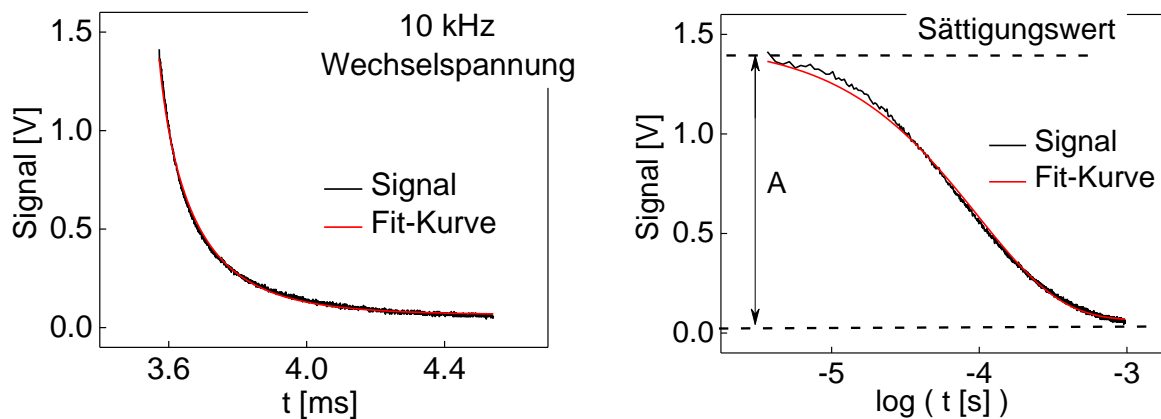


Abbildung 28: Zerfallskurve und seine Fit-Kurve von einer 0.05 % (Gew. -%) CNC Dispersion

Aus der Gleichung der Fit-Kurve können alle Parameter ermittelt werden. In Tabelle 6 sind die Ergebnisse der CNC Dispersionen von unterschiedlichen Konzentrationen. Die Abhängigkeit der Abklingzeit von der Konzentration der CNC Dispersion wird in Abbildung 29 aufgezeichnet.

**Tabelle 6: Bestimmung der Abklingzeit
der CNC von unterschiedlichen Konzentrationen**

c_{CNC} [Gew. -%]	y_0	t_0 [ms]	A	τ_{CNC} [ms]	β
0.05	0.066	0.0036	1.46	0.192	0.76
0.1	0.030	0.0080	1.97	0.182	0.72
0.3	0.011	0.0080	3.75	0.183	0.79
0.5	0.010	0.0080	4.82	0.118	0.58
1.0	0.020	0.0110	5.92	0.270	0.67
3.0	0.205	0.0250	3.36	0.984	0.65

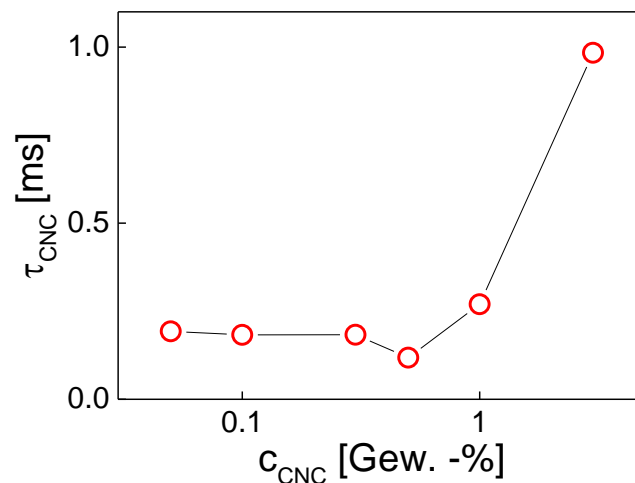


Abbildung 29: Abhängigkeit der Abklingzeit von der Konzentration der CNC Dispersion

In Tabelle 9 ist es zu sehen, dass bei allen Proben $\beta < 1$ ist, da die Partikelgröße der CNC nicht einheitlich ist. Wegen der Partikelgrößenverteilung ist es immer $\beta < 1$. Betrachtet man die Abklingzeit der CNC τ_{CNC} , so ist zu beobachten, dass es ab $c_{CNC} = 1.0$ % (Gew. -%) mit einer Zunahme der Konzentration von CNC Dispersion stark erhöht wird. Bei niedrigen CNC Konzentrationen ($c_{CNC} < 1.0$ %) ist die Abklingzeit quasi eine Konstante. Diese Erhöhung kann in der Wechselwirkung zwischen den CNC Partikeln in der CNC Dispersion begründet liegen, dabei befinden sich vor allem die *Van-der-Waals* Wechselwirkung und *Coulomb'sche* Wechselwirkung, die mit einer steigenden Konzentration der CNC Dispersion erheblich zunehmen. Dies führt zur Verzögerung der Eigenrotation des CNC Partikels. Bei

hochverdünnten Dispersionen ist der Abstand zwischen zwei Partikeln ziemlich groß. Die Wechselwirkung zwischen den Partikeln ist vernachlässigbar. Daher bleibt die Abklingzeit mit der Änderung der Konzentration ungefähr konstant.

Theoretisch kann die Rotationszeit eines stäbchenförmigen Partikels in hochverdünnter Lösung nach folgenden Gleichungen berechnet werden^[70]:

$$\tau_{rot} = (6D_{rot})^{-1} \quad (39)$$

$$D_{rot} = \frac{3kT(\ln p + C_r)}{\pi\eta_L L_0^3} \quad (40)$$

$$C_r = -0.662 + 0.917/p - 0.050/p^2 \quad (41)$$

$$p = \frac{L_0}{a} \quad (42)$$

τ_{rot} : Rotationszeit des stäbchenförmigen Partikels

D_{rot} : Rotationsdiffusionskoeffizient

C_r : Endeffektsfaktor

k : Boltzman-Konstante

T : absolute Temperatur

η_L : Viskosität des Lösungsmittels

L_0 und a : Länge und Durchmesser des stäbchenförmigen Partikels

**Tabelle 7: Theoretischen Rotationszeiten
der stäbchenförmigen Partikeln mit unterschiedlichen Abmessungen**

L [nm]	a [nm]	t_{rot} [ms]
100	10	0.035
150	10	0.089
150	15	0.118
200	10	0.180

Mit der obigen Gleichungen (Gl. 39 bis 42) wurde die Rotationszeiten der stäbchenförmigen Partikeln von unterschiedlichen Abmessungen mit Hilfe vom Software „Mathematica“ ausgerechnet, wobei die Länge und der Durchmesser des Stäbchens sich variierte. In Tabelle 7 sind die theoretischen Rotationszeiten der stäbchenförmigen Partikeln aufgelistet. Im Vergleich mit den Experimentellen Ergebnissen (Abklingzeit der CNC) zeigt es sich, dass die experimentellen Messdaten größer als die theoretischen Werte sind. Dies kann mit der Partikelgrößenverteilung der CNC Partikeln erklärt werden. Die CNC Partikeln mit

größeren Abmessungen drehen sich langsamer als die kleinen CNC Partikeln, so dass die ermittelten Ergebnisse größer als die theoretischen Werte sind.

4.4.3 Einflussfaktoren auf die Orientierung

4.4.3.1 Spannungsabhängigkeiten der Orientierung

In Kapitel 4.4.1 wurde diskutiert, dass das E-Feld induzierte Anisotropie der CNC Dispersion von der Spannung des angelegten externen E-Feld abhängig ist. In hochverdünnter CNC Dispersion, zeigen die CNC Stäbchen unter E-Feld mit einer niedrigen Spannung ein isotropes Verhalten. Wenn die Spannung hoch genug ist, wie z. B. 1000 V oder noch höher, könnte die CNC Dispersion optisch anisotrop sein und eventuell nahezu perfekt orientiert werden. Abbildung 30 zeigt eine schematische Darstellung für das Verhalten der CNC Stäbchen bei unterschiedlicher Spannung des externen E-Felds.

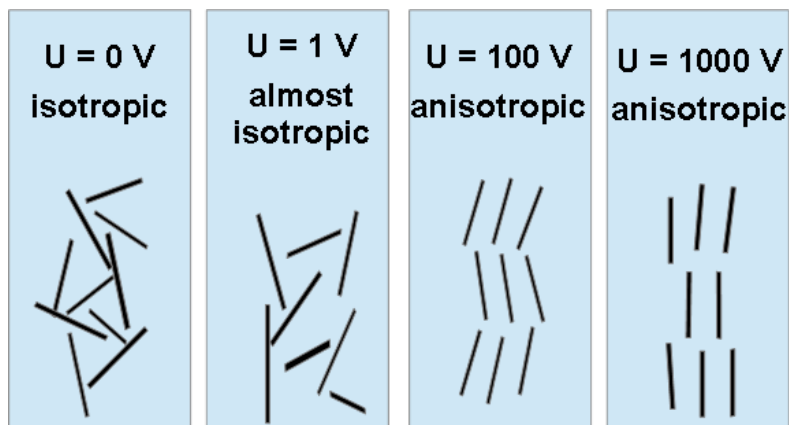


Abbildung 30: Schematische Darstellung der Orientierung der CNC Stäbchen in hochverdünnten Dispersionen bei unterschiedlichen Spannungen

Um die Spannungsabhängigkeit der Orientierung von CNC in hochverdünnter Dispersion zu untersuchen, wurde die Sättigungswert der induzierten elektrischen Doppelbrechung bei unterschiedlicher Spannung des E-Felds gemessen. Dabei variierte die Konzentration der CNC Dispersionen von 0.05 % bis zu 3.0 % (Gew. -%). Alle Messungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt. In Abbildung 31 ist die Abhängigkeit des nematischen Ordnungsparameters von der Spannung des E-Felds schematisch dargestellt.

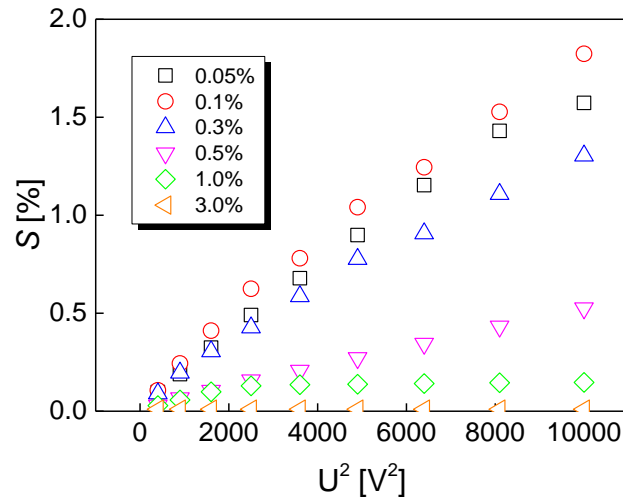


Abbildung 31: Spannungsabhängigkeit des nematischen Ordnungsparameters bei unterschiedlichen Konzentration von CNC Dispersion

Es kann bei niedrigen Konzentrationen CNC ($c_{CNC} = 0.05\%$ bis 0.5% Gew. -%) gefunden werden, dass der nematische Ordnungsparameter proportional zum Quadrat der Spannung ist. Wenn die Konzentration der CNC weiter erhöht wird ($c_{CNC} \geq 1.0\%$ Gew. -%), bleibt der nematische Ordnungsparameter konstant mit der steigenden Spannung fast konstant. Es könnte durch die Wechselwirkung zwischen den CNC Partikeln erklärt werden. Die Wechselwirkung der CNC Partikeln in einer verdünnten Dispersion ist relativ schwach. Außerdem liegt es keine sterische Hinderung zwischen den CNC Partikeln bei einer niedrigen Konzentration vor. Beim Anlegen eines externen elektrischen Felds werden diese CNC Partikeln ordentlich orientiert.

4.4.3.2 Einfluss vom Salz auf die Orientierung

Neben dem Einfluss der Spannung auf die Orientierung der CNC Partikeln wurde weiterhin die Auswirkung vom Salz auf die resultierende elektrische Doppelbrechung der CNC Dispersion untersucht. Dabei wurden die CNC Dispersionen mit Natriumchlorid (NaCl) von unterschiedlichen Konzentrationen gemischt, während die Konzentration der CNC Dispersion sich von 0.05 % bis 1.0 % (Gew. -%) variierte. Die Vermischung von der CNC Dispersion und dem Salz wurde mit 15 min Rühren und 15 min Homogenisierung im Ultraschallbad durchgeführt. Die Messungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt.

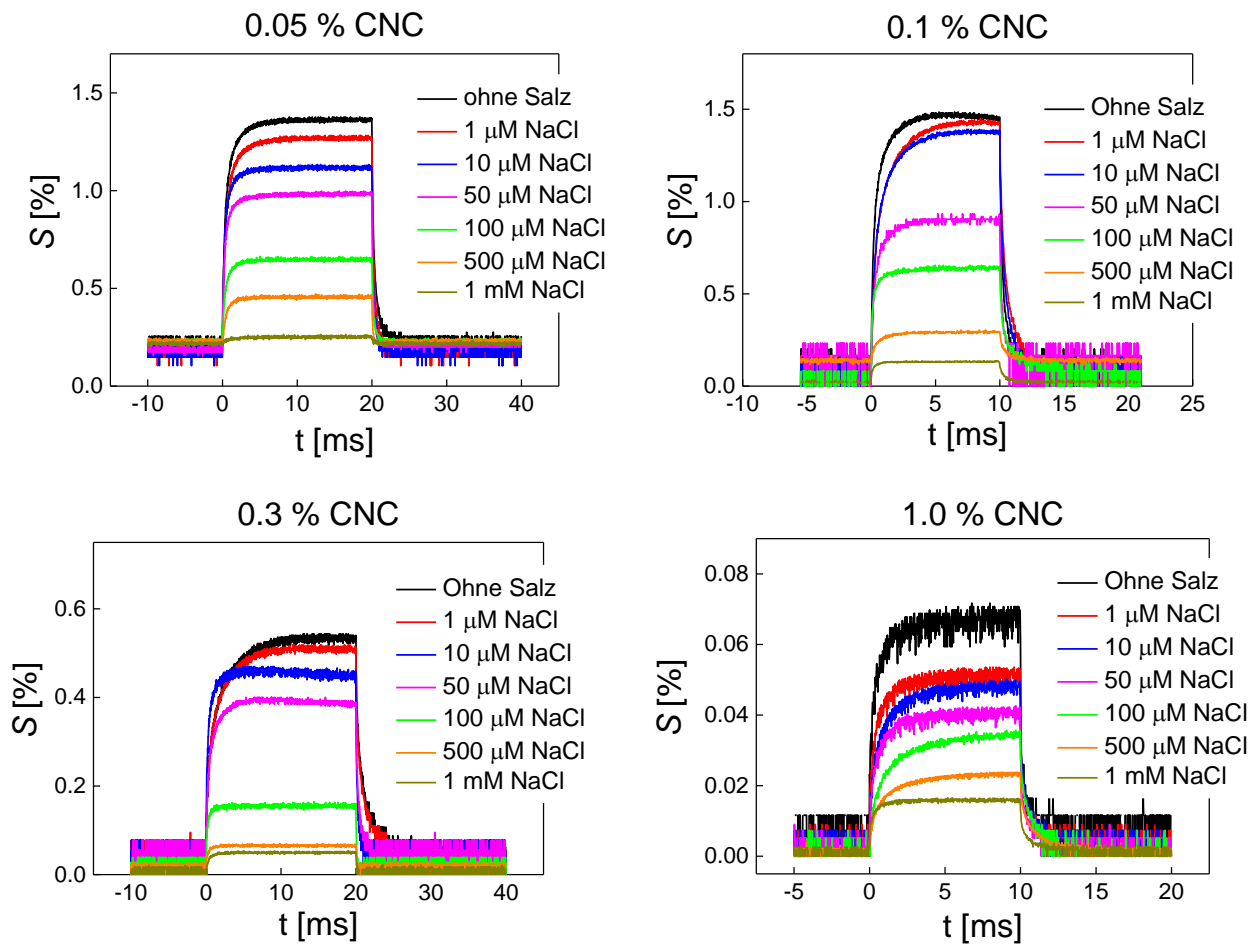


Abbildung 32: Zeitliche Änderung des nematischen Ordnungsparameters der CNC Dispersion mit Einsatz von NaCl bei unterschiedlichen Konzentrationen

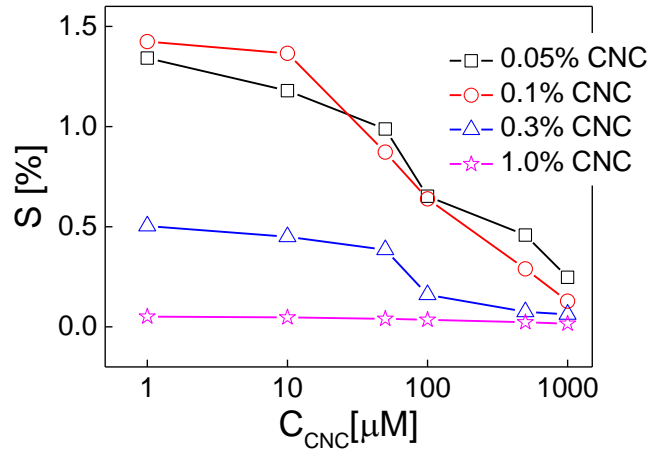


Abbildung 33: Salzkonzentrationenabhängiger nematischer Ordnungsparameter in CNC Dispersionen von unterschiedlichen Konzentrationen

In Abbildung 32 und 33 ist auffällig, dass der Abstieg des nematischen Ordnungsparameters bei allen Proben erkannt wird, d. h. Die induzierte elektrische Doppelbrechung der CNC Dispersion wird von der Zugabe des Salzes stark beeinflusst. Je höher die Konzentration vom Salze ist, desto stärker wird die induzierte elektrische Doppelbrechung zurückgedrängt. Beim Einsatz von 1 mM NaCl erreicht es nur sehr geringe Anisotropie. Dies liegt in der Tatsache begründet, dass die Ionenstärke in der CNC Dispersion mit dem Einsatz von NaCl beträchtlich erhöht wird. Bei geringer Ionenstärke in der CNC Dispersion dominiert die Elektrostatik, wobei die Ladungen sich in der Diffusionsschicht an der Oberfläche der CNC Partikel frei bewegen können. Bei der Zugabe vom Salz kommt es zur höheren Ionenstärke, sodass es zum Abschirmungseffekt der Ladungen kommt. Dadurch wird die Wechselwirkung zwischen den CNC Partikel sowie die zwischen CNC Partikel und E-Feld geschwächt. Letztendlich führt es zu einem kleinen Ordnungsparameter der elektrischen Doppelbrechung. Mit Hilfe des Software „Mathematica“ kann die Simulation des *Mandel-Fixman-Modells*^[66, 71] mit unterschiedlichen Variablen aufgestellt werden. (siehe Abbildung 34)

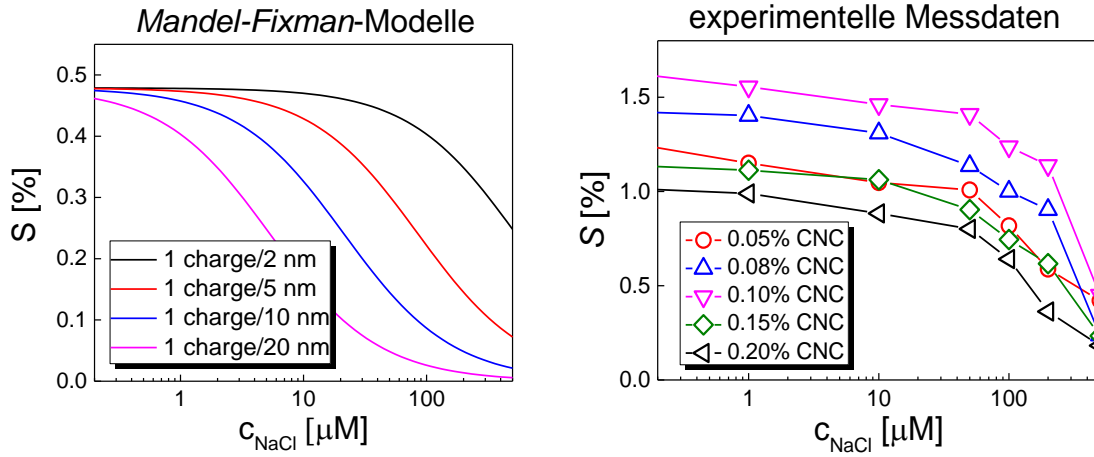


Abbildung 34: Nematischer Ordnungsparameter mit unterschiedlichen Salzkonzentrationen im Vergleich mit *Mandel-Fixman*-Modelle mit unterschiedlichen Ladungsdichte

In Abbildung 34 wurden die *Mandel-Fixman*-Modelle von stäbchenförmigen geladenen Partikeln in der idealen Lösung simuliert. Dabei variierte sich die Ladungsdichte an der Oberfläche des Partikels. Es fällt auf, dass die experimentellen Ergebnisse mit dem simulierten *Mandel-Fixman*-Modell übereinstimmen, wenn die Ladungsdichte des Partikels zwischen $2 \text{ e} \cdot \text{nm}^{-1}$ bis $5 \text{ e} \cdot \text{nm}^{-1}$ liegt.

4.4.3.3 Temperaturabhängigkeit der Orientierung

Die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Polyelektrolyt in der Dispersion werden stark von der Temperatur beeinflusst, wie z.B. Beweglichkeit und Aktivität der Ionen und der Polyelektrolyten, Adsorption und Desorption der Gegenionen an der Oberfläche der Polyelektrolyt usw.^[72] Eine theoretische Hypothese in diesem Kapitel ist $S \propto T^\alpha$ ($\alpha = \pm 1$). Um diese Voraussage zu testen, wurden die E-Feld-induzierte Doppelbrechung der CNC Dispersion im Temperaturbereich 5 °C bis 35 °C gemessen. Dabei variierte sich die Konzentration der CNC Dispersion von 0.1 % bis 1.0 % (Gew. -%). Die *Kerr*-Zelle wurde mit einem Wasserbad vortemperiert, wodurch die Temperatur der Probe bei der Messungen konstant gehalten werden könnte.

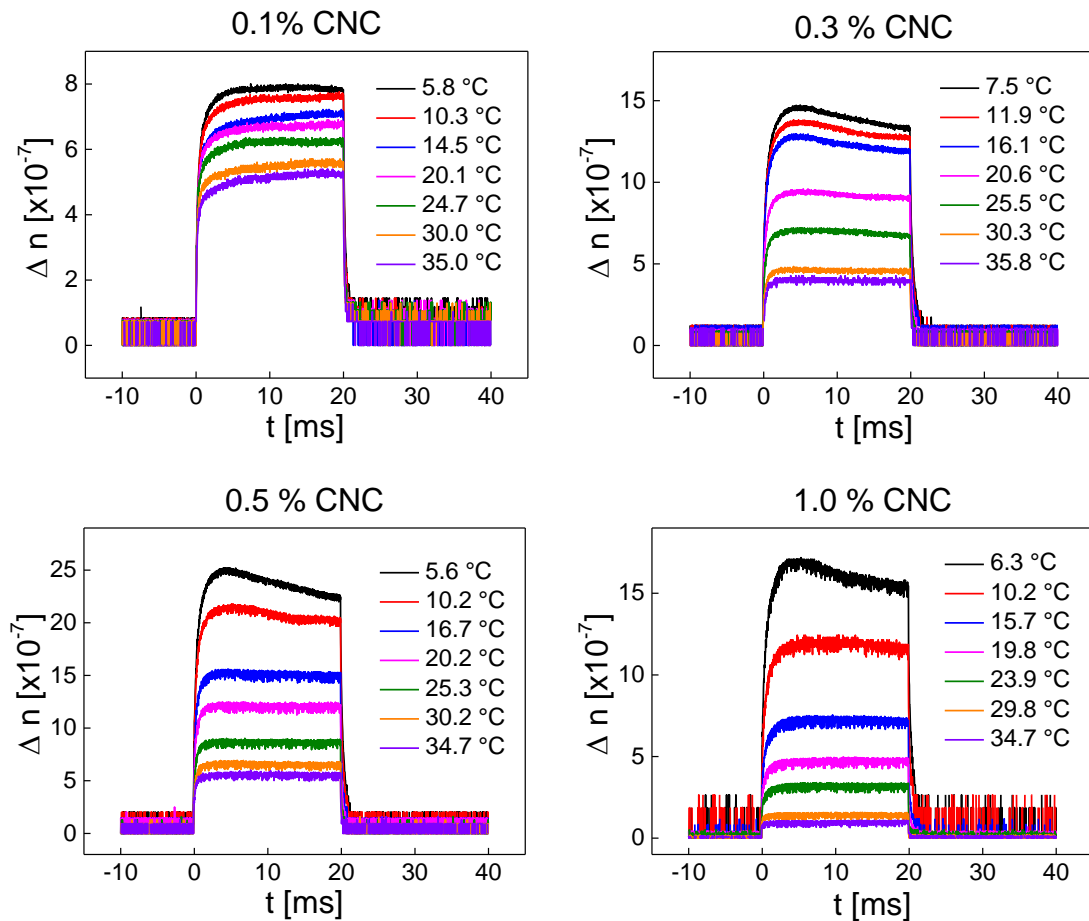


Abbildung 35: Temperaturabhängige E-Feld-induzierte elektrische Doppelbrechung der CNC Dispersionen

Aus Abbildung 35 lässt sich feststellen, dass die E-Feld-induzierte Doppelbrechung mit einer steigenden Temperatur abnimmt. Nach der Sättigungswert der elektrischen Doppelbrechung kann der nematische Ordnungsparameter ausgerechnet werden. Die Abklingzeit der CNC wird je nach Fit-Kurve der Zerfallskurve bei unterschiedlichen Temperaturen bestimmt. In Abbildung 36 sind die ausgewerteten Ergebnisse dargestellt.

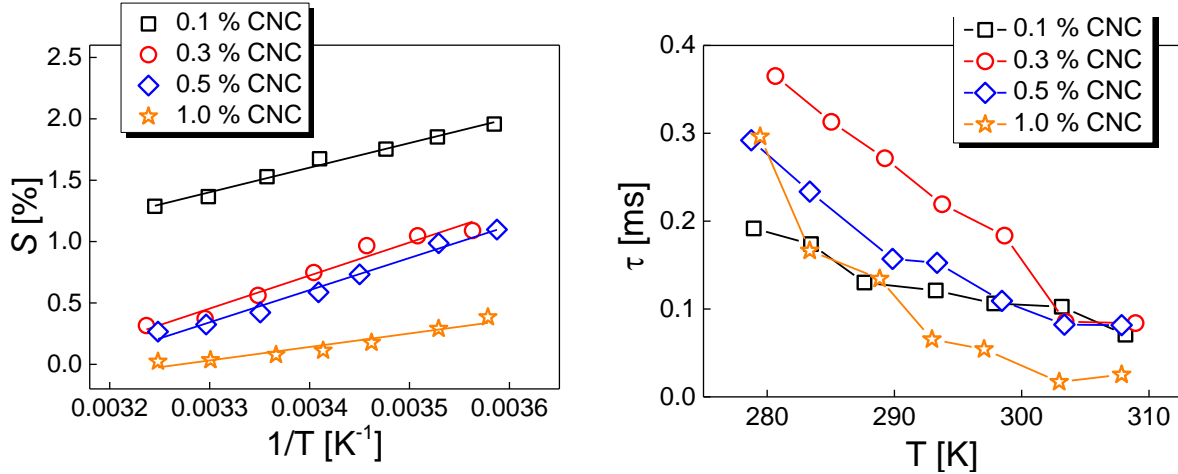


Abbildung 36: Der nematische Ordnungsparameter und die Abklingzeit der CNC in Abhängigkeit von der Temperatur

Die Ergebnisse in Abbildung 36 liefern Aussagen darüber, dass der nematische Ordnungsparameter S proportional zu $1/T$ ist. Die Abklingzeiten der CNC von unterschiedlichen Konzentrationen zeigen sich auch einen Abstieg mit der zunehmenden Temperatur. Voraussetzung für die Orientierung der CNC in der Dispersion ist die Bewegung der Gegenionen an der Oberfläche der stäbchenförmigen CNC. Es handelt sich um die Aktivität der Ionen und Polyelektrolyten in der Dispersion.^[73] Es gilt:

$$a_i = \exp\left(\frac{\mu - \mu_0}{RT}\right) \quad (43)$$

a_i : Aktivität

μ : chemisches Potential

μ_0 : chemisches Potential unter Standardbedingungen

R : Gaskonstante

T : absolute Temperatur

Aus Gleichung 43 ist es zu erkennen, dass die Aktivität der Gegenionen in der CNC Dispersion mit der Erhöhung der Temperatur absinkt. Außerdem wird die innere Energie der CNC Dispersion mit der steigenden Temperatur erhöht. Dies führt zur Möglichkeit, dass die

thermodynamische Stabilität des ganzen Systems reduziert wird. Daher wird die Orientierung der CNC Partikeln in der Dispersion mit der Erhöhung der Temperatur zurückgedrängt.

Betrachtet man die Abklingzeit der CNC, so nimmt die Abklingzeit während der Aufsteigung der Temperatur ab. Die Viskosität eines Fluids ist proportional zu $1/T$, d.h. Bei niedriger Temperatur wird die CNC Dispersion viskoser. Für die dynamische Viskosität eines Fluids gilt die *Arrhenius-Andrade*-Gleichung ^[74]:

$$\eta = \eta_0 \cdot \exp\left(\frac{E_A}{RT}\right) \quad (44)$$

η_0 : Materialkonstante

E_A : Aktivierungsenergie

T : absolute Temperatur

R : Gaskonstante

Aufgrund dem Abstieg von der Temperatur kommt es zur Verzögerung der Beweglichkeit und Drehbarkeit eines CNC Stäbchens. Daher wird die Abklingzeit der CNC kleiner, wenn die Temperatur erhöht wird.

5 Teil III: Verstärkung der Hydrogele durch kristalline Nanocellulose

5.1 Polymernetzwerke und Gele

Im diesem Abschnitt wurden die Hydrogele durch chemische und physikalische Vernetzung hergestellt. Nach der Synthese wurden deren rheologische Eigenschaften untersucht.

Als Gele bezeichnet man die makroskopische Polymernetzwerke, welche im Lösungsmittel gequollen sind.^[75] Bei Gelen sind die einzelnen Polymerketten durch physikalische oder chemische Verbindungsstellen zu einer dreidimensionalen Struktur verknüpft. Bei Hydrogelen handelt es sich um gequollenen Netzwerke, sofern Wasser als Quellmittel verwendet wird. Ein smartes Verhalten weisen nur spezifische Hydrogele auf, die gegenüber pH-Wert, Temperatur, Ionen- oder Stoffmengenkonzentrationen sensitiv sind. Solche spezifische Gele werden als smarte Hydrogele bezeichnet.^[76]

Der Vorgang der Bildung eines Gels wird als Gelierung bezeichnet, wobei ein sogenannter Sol-Gel-Übergang stattfindet. (siehe Abbildung 37) Sobald ein makroskopisches Netzwerk gebildet wird, spricht man bei dem Zeitpunkt von Gelpunkt (GP). Die kolloidalen Aggregate (Sol), die sich in der Dispersion oder Suspension befinden, werden zu einem dreidimensionalen viskoelastischen Festkörper (Gel) umgewandelt.^[77] Die Anwendung der Gelierung liegen in zahlreichen Gebieten vor, z. B. Nanotechnologie, Herstellung der keramischen Fasern, Faserverbundwerkstoffe usw.

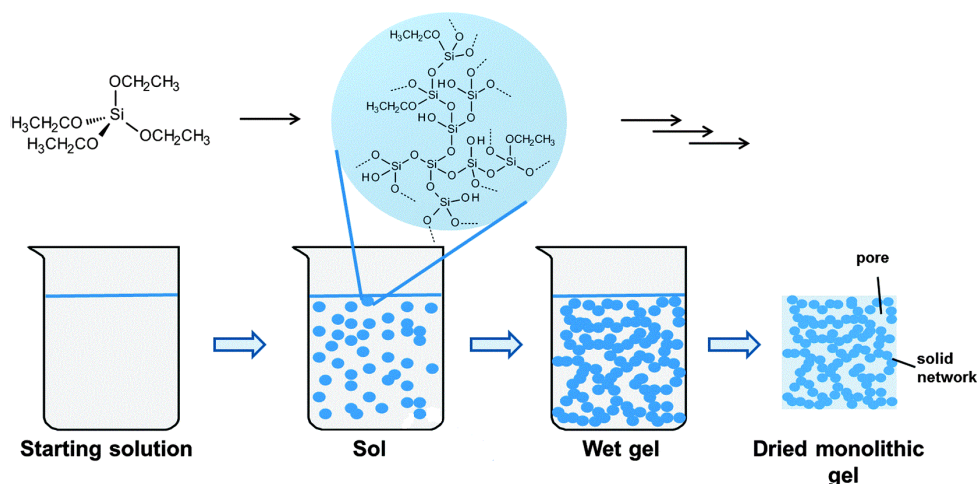


Abbildung 37: Netzwerkbildung von Siliciumalkoxiden durch Polykondensationsreaktion^[78]

Ein Gel kann sowohl durch physikalische Bindungen, als auch durch chemische Bindungen hergestellt werden. Bei den chemisch vernetzten Polymernetzwerken befinden sich zwischen den Polymerketten nur die kovalenten Bindungen. Im Gegensatz werden die physikalisch vernetzten Polymernetzwerke mit der Verknüpfung der Polymerkette durch intermolekulare Wechselwirkungen aufgebaut, wie z.B. *Van-der-Waals* Wechselwirkung, *Coulomb'sche* Wechselwirkung, Wasserstoffbrücken usw.^[79]

5.2 Herstellung der Hydrogele

5.2.1 Freie radikalische Polymerisation

Die Herstellung der langen Polymerketten aus Monomeren kann auf verschiedenen Wegen erreicht werden. Eine häufig verwendete Methode davon ist freie radikalische Polymerisation. In dieser Arbeit wurde freie radikalische Polymerisation verwendet, um die Hydrogele herzustellen. Bei der freien radikalischen Polymerisation reagieren die Doppelbindung einer Verbindung durch Erhitzen, Licht oder sogenannten Radikalbildner. Dadurch entsteht die Radikale, die ungepaarte Elektronen besitzen und daher in der Regel sehr reaktiv sind. Eine Polymerisationsreaktion lässt sich in vier wesentliche Schritte einteilen^[80]:

- Initiation (auch als Primärreaktion bezeichnet)
- Kettenstartreaktion
- Kettenwachstumsreaktion (auch als Aufbau- oder Fortpflanzungsreaktion angegeben)
- Kettenabbruch (Termination) und Kettenübertragung

Zur Initiation der Reaktion dient ein Initiator, welches Radikale liefern kann. Häufig verwendete Initiatoren sind Azo-bis-(isobutyronitril) (AIBN), Ammoniumperoxodisulfat (APS) usw. In Abbildung 38 ist die Radikalbildung von AIBN dargestellt.

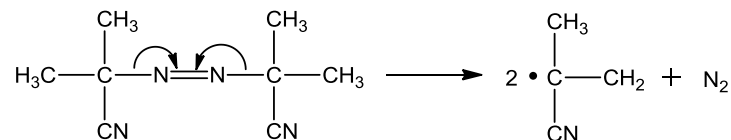


Abbildung 38: Zerfall von Azo-bis-(isobutyronitril)

Am Anfang der radikalischen Polymerisation reagieren die Radikale mit Molekülen und die Molekülketten werden somit verlängert (siehe Abbildung 39).

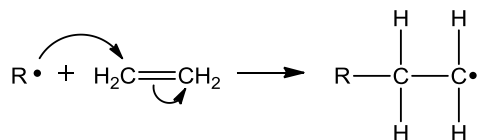


Abbildung 39: Kettenstart bei Polyethen

Bei der Kettenwachstumsreaktion reagiert das Monomer nach einer Kettenstartreaktion mit dem aktiven Zentrum am Kettenende. Die aktive Polymerkette dient sich als ein Makroinitiator und bleibt aktiv, somit wird die Kettenwachstumsreaktion weiter ausgeführt (siehe Abbildung 40).

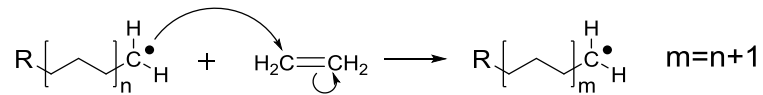


Abbildung 40: Kettenwachstumsreaktion von Polyethen

Die Polymerisationsreaktion endet dann, wenn durch eine Reaktion das Radikal verbraucht wird oder verschwindet. Für den Kettenabbruch sind verschiedene Reaktionen denkbar (siehe Abbildung 41, 42 und 43).

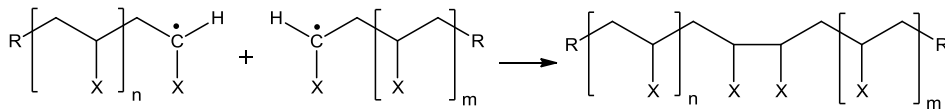


Abbildung 41: Kettenabbruch durch Rekombination

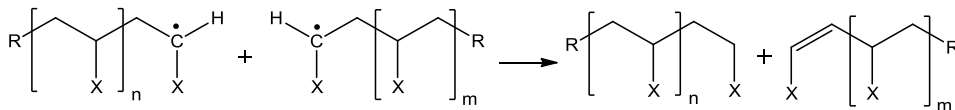


Abbildung 42: Kettenabbruch durch Disproportionierung

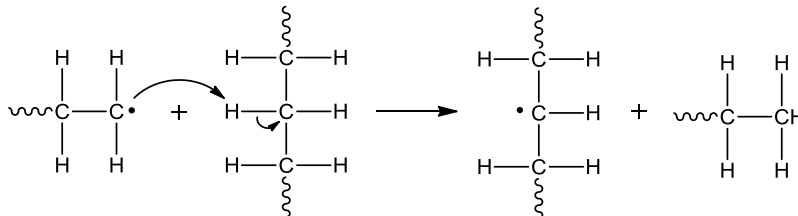


Abbildung 43: Kettenabbruch durch Radikalübertragung

5.2.2 Mechanismus des thermischen Initiierungssystems

In diesem Versuch wurde die Polymerisation von *N*-Isopropylacrylamid (NIPAM) mit einem thermischen Initiierungssystem aus Ammoniumperoxodisulfat (APS) und Tetramethylethyldiamin (TEMED) gestartet. Die Reaktionsmischung muss unter Eiskühlung vorbereitet werden, da die Initiierungsreaktion bei Raumtemperatur spontan ablaufen kann. Abbildung 44 zeigt den Mechanismus der Initiierung durch APS und TEMED. Neben Verbindung 1 können die Radikale 2 und 3 auch neue Polymerketten initiieren.

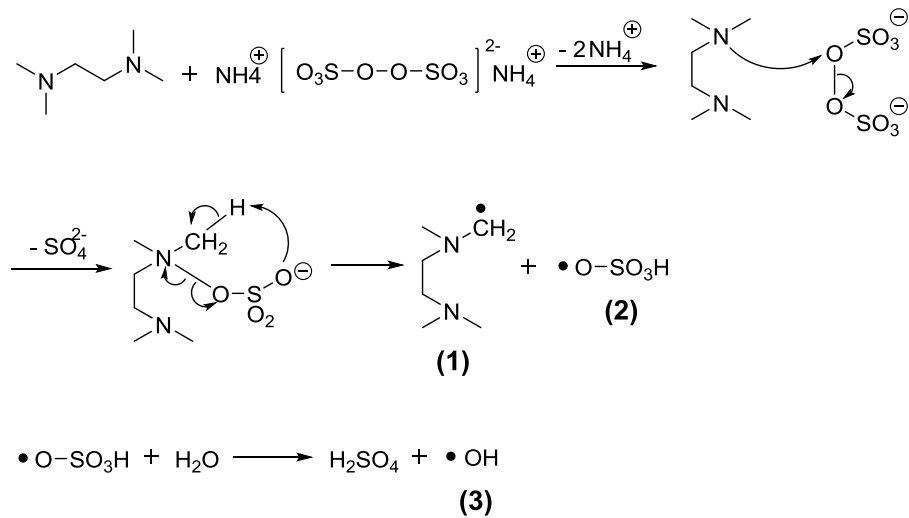


Abbildung 44: Mechanismus der Initiierung durch APS und TEMED

5.2.3 Experimentelle Methode und Substanzen

Die chemisch und physikalisch vernetzten Hydrogele wurden mit der in Kapitel 5.2.1 beschriebenen Polymerisationsmethode hergestellt. Als Monomer wurde NIPAM eingesetzt und als Initiator APS. Die Polymerisation wurde thermisch initiiert, wobei TEMED als Katalysator verwendet wurde. Als physikalischer Vernetzer wurde CNC und das scheibenförmige Nanoclay (Laponite) verwendet, als chemischer Vernetzer *N*-*N*'-Methylenethylbisacrylamid (BIS). In Abbildung 45 sind die Strukturen der drei verwendeten Vernetzer schematisch dargestellt.

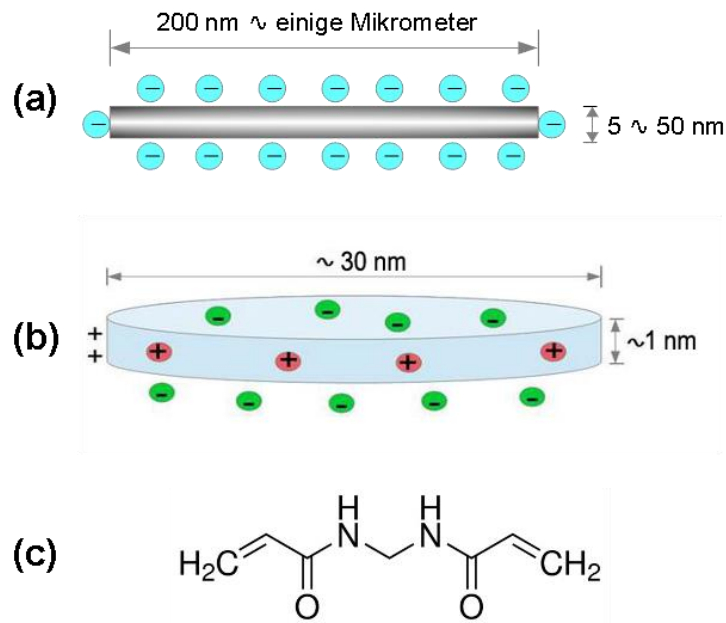
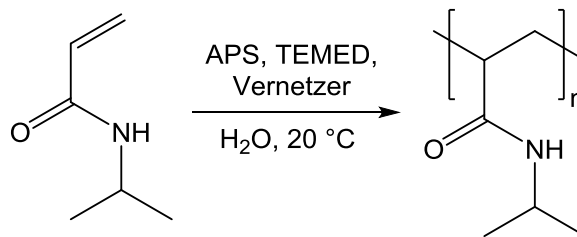


Abbildung 45: Die in den Versuchen verwendeten Vernetzer
(a) CNC (b) Laponite (c) BIS

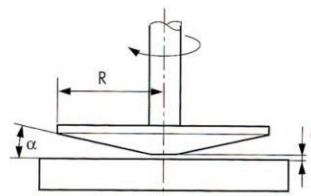
Zur Präparation der Reaktionsmischung wurde das eingewogene NIPAM in 10 mL Reinstwasser (spezifischer Widerstand $18.2 \text{ M}\Omega/\text{cm}^{-1}$) gelöst. Danach erfolgte der Einsatz vom APS und Vernetzer. Unter Abkühlung mit einem Eisbad wurde die Reaktionsmischung 5 min gerührt. In einem Ultraschallbad wurde die Mischung 15 min homogenisiert. Beim Rühren wurde der thermische Katalysator (TEMED) in der abgekühlten Reaktionsmischung gegeben. Die Polymerisationsreaktion wurde auf der Platte des Rheometers bei Raumtemperatur (20°C) durchgeführt. Mit Hilfe des Rheometers wurde der Ablauf der Polymerisation verfolgt und analysiert. Zur Synthese der Hydrogele wurden die Zusammensetzungen aus Tabelle 8 verwendet. In Abbildung 46 ist die chemische Gleichung der Polymerisationsreaktion wiedergegeben.

Tabelle 8: Für die Herstellung der Hydrogele verwendete Zusammensetzungen

c_{NIPAM} [mol/L]	5
c_{CNC} [Gew. %]	8
$c_{Laponite}$ [Gew. %]	1.5
c_{BIS} [Gew. %, bezogen auf Monomer]	2
c_{APS} [mmol/L]	12
c_{TEMED} [mmol/L]	10


Abbildung 46: Freie radikalische Polymerisation von *N*-Isopropylacrylamid

In diesem Abschnitt wurde der Rheometer „Bohlin Gemini 150“ der Malvern Instruments GmbH mit einem Kegel/Platte-Messsystem verwendet, um die Viskoelastizität der Probe zu untersuchen bzw. den Ablauf der Polymerisation zu verfolgen. Die Probe befand sich zwischen der ruhenden Platte und dem oszillierenden Kegel. Bei der Polymerisation wurde die Reaktionsmischung mit einer konstanten Frequenz ($f = 1$ Hz) geschert. Durch die nach außen zunehmende Spaltbreite wies das Kegel/Platte-Messsystem den Vorteil auf, dass die nach außen anwachsende Schergeschwindigkeit ausgeglichen werden konnte. Damit wurde die Probe in der gesamten Massanordnung gleichmäßig geschert (siehe Abbildung 47). Nach der Polymerisation wurden die elastischen und viskosen Eigenschaften der Hydrogele in Abhängigkeit von der Frequenz untersucht.


Abbildung 47: Rheometer mit Kegel/Platte Messanordnung^[81]

5.3 Ergebnisse und Diskussion

5.3.1 Gelierung von Poly(NIPAM) mit chemischem und physikalischem Vernetzer

Die Polymerisation von NIPAM wurde rheologisch in Kegel/Platte-Geometrie untersucht, wobei der elastische Modul G' sowie der viskose Modul G'' beim Ablauf der Polymerisationsreaktion zeitlich verfolgt wurde. Die Abbildungen 48, 49 und 50 zeigen den Polymerisationsprozess von Poly(NIPAM) mit unterschiedlichen Vernetzern.

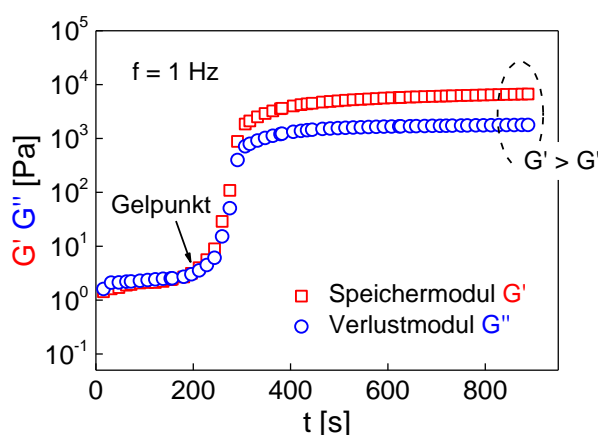


Abbildung 48: Thermisch initiierte Polymerisation von NIPAM (5 mol/L) mit 8.0 % CNC (Gew. -%) (physikalische Vernetzung)

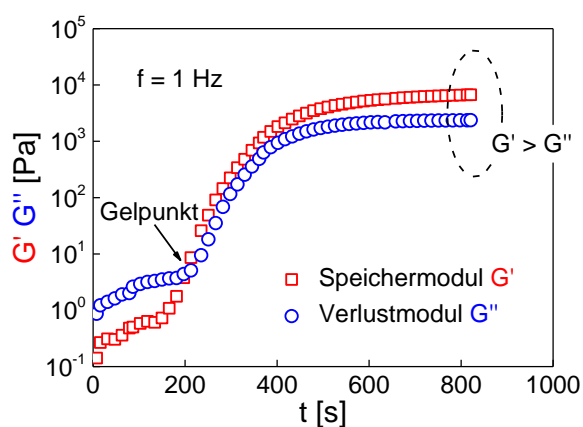


Abbildung 49: Thermisch initiierte Polymerisation von NIPAM (5 mol/L) mit 1.5 % Laponite (Gew. -%) (physikalische Vernetzung)

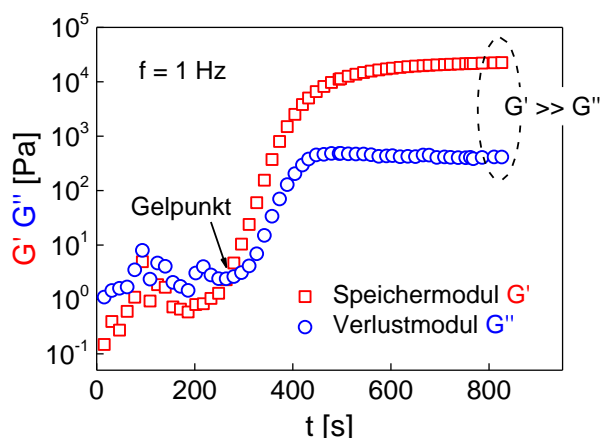


Abbildung 50: Thermisch initiierte Polymerisation von NIPAM (5 mol/L) mit BIS (0.1 mol/L) (chemische Vernetzung)

Im unvernetzten Zustand, dem Sol, ist der viskose Modul G'' größer als der elastische Modul G' . Da die Reaktionsmischung vor der Polymerisation zu 0 °C abgekühlt wird, liegt

eine sehr geringe Menge von Radikalen im Reaktionssystem vor und die Polymerisation läuft relativ langsam ab. Danach steigt die Temperatur der Reaktionsmischung bis Raumtemperatur an. Dadurch entsteht große Menge von Radikalen. Dies führt zu einem starken Anstieg von beiden Modulen. Nach ca. 3 bis 5 Minuten schneiden die Kurven von Speicher- und Verlustmodul. Ab diesem Punkt nimmt der Speichermodul einen größeren Wert als der Verlustmodul an. Dieser Punkt wird als Gelpunkt bezeichnet. Das Polymerisationssystem hat einen Sol-Gel-Übergang erreicht. Läuft die Polymerisation für weitere 10 Minuten, streben sowohl der Speichermodul als auch der Verlustmodul jeweils eine Konstante an.

Am Anfang der Polymerisation von NIPAM liegt eine Polymerlösung vor. Daher ist G'' größer als G' . Mit der zunehmenden Temperatur werden mehr Radikale erzeugt. Es entsteht dadurch längeren Polymerketten sowie Vernetzungspunkten zwischen den Polymerketten. Mit dem Anstieg des Vernetzungsgrads nimmt die Molmasse des Polymers zu und somit dominiert das elastische Verhalten des Polymers. Nach dem Sol-Gel-Übergang zeigt die Probe ähnlichen Eigenschaften wie ein Elastomer, dabei $G' > G''$ ist. Dadurch wird der Schnittpunkt von G'' und G' als eine grobe Abschätzung für den Gelpunkt betrachtet. Bei obigen Proben findet der Gelpunkt nach ungefähr 3 bis 5 Minuten statt. Mit weiterer Verlängerung und Vernetzung der Polymerketten steigen die beiden von G' und G'' bis zu einem konstanten Wert. Dies bedeutet, dass die Gelierung von Poly(NIPAM) abgeschlossen ist.

Auffällig ist die Tatsache, dass die Differenz von G' und G'' beim chemisch vernetzten Hydrogel (Poly(NIPAM) mit BIS) größer als die bei den physikalisch vernetzten Hydrogelen (Poly(NIPAM) mit CNC und Laponite) ist. Das elastische Verhalten der Hydrogele mit chemischem Vernetzer ist besser als das mit physikalischem Vernetzer.

5.3.2 Rheologische Eigenschaften der Hydrogele

Die viskoelastischen Eigenschaften der Hydrogele wurden nach der Polymerisation untersucht. Dabei wurden die Proben mit einer vorgegebenen Schubspannung bei verschiedenen Frequenzen gesichert. Die Scherfrequenz variierte von 100 bis 0.1 Hz. Abbildung 54 und 55 zeigen die Messergebnisse für die hergestellten Hydrogele aus der Polymerisationsreaktionen, die in Abbildung 48, 49 und 50 dargestellt sind.

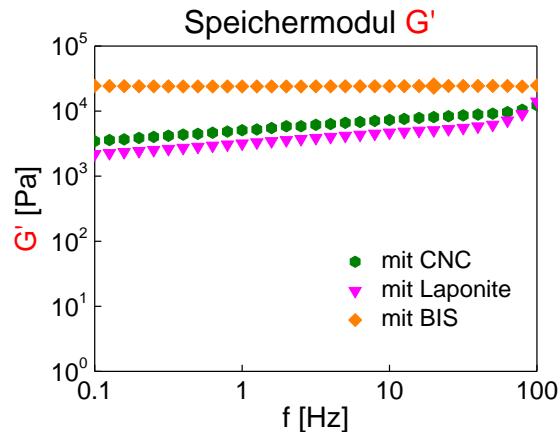


Abbildung 51: Vergleich des Speichermoduls in Abhängigkeit von Scherfrequenz, $c_{NIPAM} = 5$ mol/L (mit physikalischer und chemischer Vernetzungen)

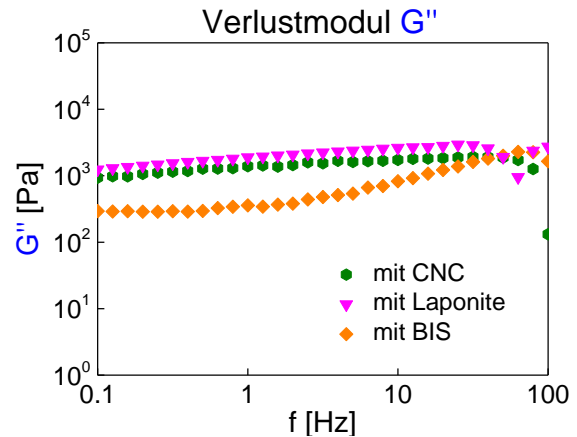


Abbildung 52: Vergleich des Verlustmoduls in Abhängigkeit von Scherfrequenz, $c_{NIPAM} = 5$ mol/L (mit physikalischer und chemischer Vernetzungen)

In Abbildung 51 ist es zu sehen, dass das Hydrogel mit dem chemischen Vernetzer (BIS) eine Frequenzunabhängigkeit des Speichermoduls G' zeigt. Die Speichermodule G' der Hydrogele mit der physikalischen Vernetzer steigen nur wenig an, wenn die Scherfrequenz zunimmt. Die Proben mit beider chemischen und physikalischen Vernetzer zeigen ausgezeichnete Viskoelastizität. Man erkennt keine große Änderung des Verlustmoduls G'' mit der Erhöhung der Scherfrequenz (siehe Abbildung 52), da die Viskosität eines Hydrogels relativ gering ist.

Allerdings zeigt das Hydrogel mit chemischem Vernetzer bessere Viskoelastizität als die Proben mit physikalischer Vernetzer, jedoch ist das viskoelastische Verhalten der chemisch vernetzten Hydrogele bei riesiger Elongation nicht reproduzierbar. Die Polymerketten der chemisch vernetzten Hydrogele werden mit kovalenten Bindungen verknüpft. Solange die kovalenten Bindungen mit der externen Spannung abgebrochen werden, sind sie nicht mehr aufbaubar. Im Gegensatz zur Probe mit BIS weisen die Proben mit der physikalischen Vernetzer (CNC und Laponite) bei riesiger Elongation eine Reproduzierbarkeit der Viskoelastizität auf, da die Polymerketten der Proben mit intermolekularer Wechselwirkungen

(z.B. Wasserstoffbrücken, *Van-der-Waals* Wechselwirkung usw.) verknüpft sind. Ohne externe Kräfte dominieren die intermolekularen Wechselwirkungen wieder. Deshalb sind die physikalischen Vernetzungen reproduzierbar. Beim Abbruch zeigen die physikalisch vernetzten Hydrogele auch eine größere Spannung und Ausdehnung.^[81]

5.3.3 Konzentrationsabhängigkeit der rheologischen Eigenschaften der Hydrogele

Weiterhin wurde die Auswirkung von unterschiedlichen Monomerkonzentration auf die rheologischen Eigenschaften der CNC-verstärkten Hydrogele untersucht. Dabei wurden die Proben mit drei verschiedenen Monomerkonzentrationen ($c_{NIPAM} = 0.5, 2.0$ und 5.0 mol/L) hergestellt. Als Vernetzer wurde CNC (8.0 Gew. -%) eingesetzt. Nach der Polymerisation von NIPAM wurden die Gele mittels eines Messmodells „Frequenz-Sweeps“ überprüft. Dabei variierte die Scherfrequenz von 100 bis 0.1 Hz (siehe Abbildung 53).

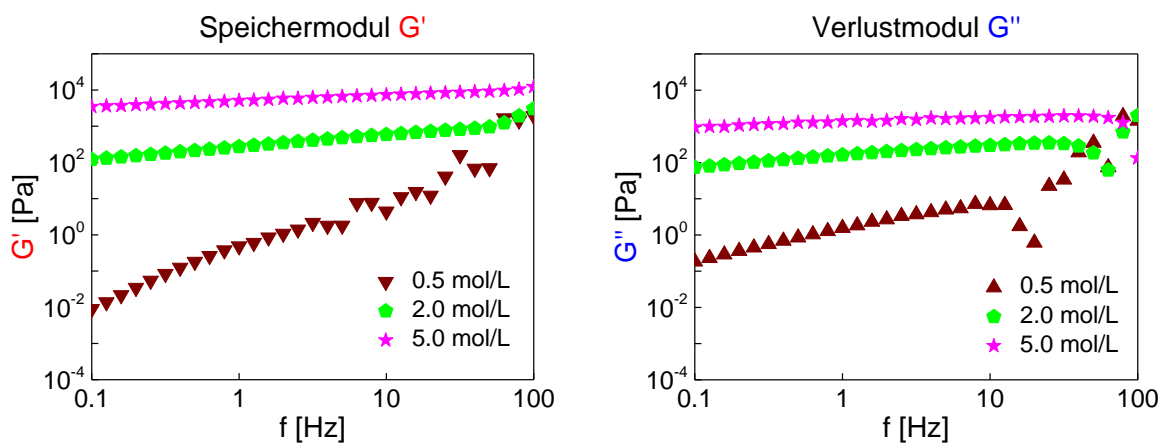


Abbildung 53: Ergebnisse der rheologischen Untersuchungen für die CNC (8.0 Gew. -%) verstärkenden Hydrogele mit drei unterschiedlichen Konzentrationen von Monomer ($c_{NIPAM} = 0.2, 2.0$ und 5.0 mol/L)

Es zeigt sich, dass G' und viskosen Modul G'' mit Erhöhung der Monomerkonzentration stark erhöht werden. Es ist davon auszugehen, dass der Unterschied in Monomerkonzentration sich direkt im viskoelastischen Verhalten der Hydrogele widerspiegelt. Bei höheren Monomerkonzentrationen ($c_{NIPAM} = 2.0$ und 5.0 mol/L) zeigt sich nur geringe Frequenzabhängigkeit von G' und G'' . Dies könnte darin begründet liegen, dass es bei höheren Monomerkonzentrationen stärkere Wechselwirkung zwischen den Polymerketten erreicht wird. Dementsprechend ist die Maschenweite des Polymernetzwerks bei niedriger Monomerkonzentration ($c_{NIPAM} = 0.2$ mol/L) relativ groß und somit ist das Hydrogel schwächer.

6 Teil IV: Verstärkung des „pressure-sensitive adhesive“ durch kristalline Nanocellulose

6.1 Herstellung von PSA

Im diesem Kapitel wurde das PSA aus Polymerdispersion hergestellt. Zur Synthese der Polymerdispersion wurde Miniemulsionspolymerisation verwendet. In Vakuum wurden die Polymerdispersionen bei 40 °C für 48 Stunden getrocknet, sodass dünne Filme von PSA gebildet wurden und danach zur Messungen vorbereitet werden konnte.

6.1.1 Miniemulsionspolymerisation

Bei der Miniemulsionspolymerisation handelt es sich um eine zweiphasige Reaktion. Dabei wird die organische Phase in der wässrigen Phase fein verteilt und durch zusätzliche Additive stabilisiert. Häufig wird Miniemulsionspolymerisation zur Synthese von Dispersionen von Nanopartikeln in wässriger Phase verwendet. Sie unterscheidet sich beim Herstellungsprozess in zwei Aspekten von Emulsionspolymerisation. Einerseits wird der organischen Monomerphase eine hydrophobe Substanz zugesetzt, welche eine geringe Wasserlöslichkeit besitzt. Andererseits ist die Homogenisierung durch Ultraschall oder Hochdruck notwendig. Das Ziel der Zugabe von der hydrophoben Substanz liegt darin, dass der Einfluss von *Ostwald*-Reifung zurückgedrängt werden kann. Dadurch wird eine hohe Stabilität der organischen Phase erreicht. Durch Polymerisationsreaktion werden die organischen Tröpfchen zur festen Polymerpartikeln, deren Durchmesser im Bereich von ca. 30 – 550 nm liegt.^[82]

Eine Miniemulsion wird üblicherweise so hergestellt: Zunächst wird das Hydrophob in der Monomerphase gelöst, diese Mischung wird dann zu einer Tensidlösung zugegeben. Für die Homogenisierung der Reaktionsmischung werden anfangs verschiedene Rührmethoden und anschließend Ultraschall verwendet. Die Polymerisation in den Monomertröpfchen erfolgt mit einem Initiator, wie z.B. Azo-bis-(isobutyronitril) (AIBN) und Dibenzoylperoxid (DBPO), wobei eine externe Stimuli, z.B. Erhitzen, Lichtstrahlung usw. eventuell benötigt ist.^[83] In Abbildung 54 ist der Ablauf der Miniemulsionspolymerisation schematisch dargestellt.

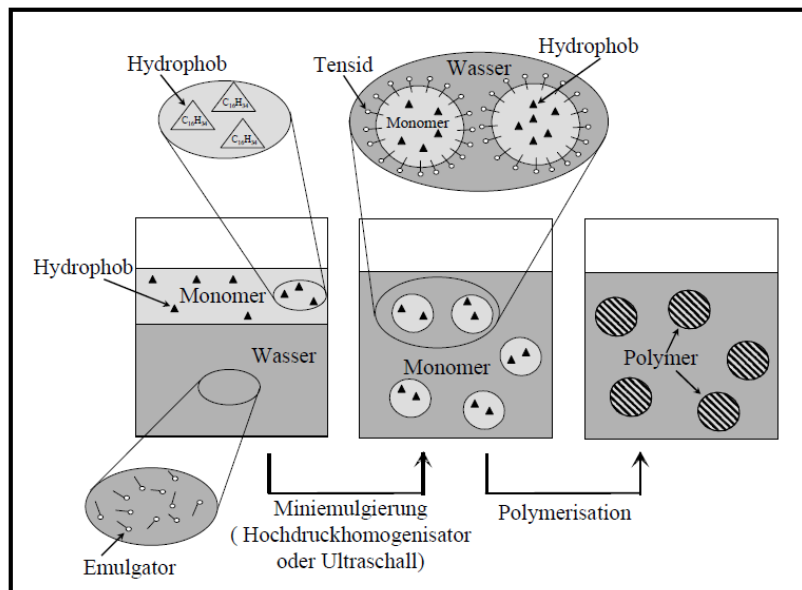


Abbildung 54: Schematische Darstellung zur Herstellung einer Miniemulsion^[80]

Zur Herstellung einer Miniemulsion müssen die Monomertropfchen gegen Koaleszenz und *Ostwald*-Reifung stabilisiert werden. Die Stabilisierung der kleinen Tröpfchen kann durch das Zusammenwirken von Tensiden und Hydrophob erreicht werden. Gegen Koaleszenz wird die Stabilisierung einer Miniemulsion durch Zugabe von Tensid stabilisiert, z.B. Octoxinol 9, Natriumdodecylsulfat (SDS) usw. Um die Miniemulsion gegen *Ostwald*-Reifung stabilisiert werden zu können, wird eine kleine Menge von Hydrophob in der Reaktionsmischung zugegeben. Durch den Zusatz eines Hydrophobs wird der osmotische Druck in den Tröpfchen erhöht und daher wird die *Ostwald*-Reifung zurückgedrängt.^[84]

In der Miniemulsionspolymerisation kann jedes einzelne Tröpfchen als geschlossenes System betrachtet werden. Die Initiierung findet in dem Tröpfchen statt. Zwischen den Tröpfchen kommt kein Monomeraustausch vor, da die Diffusion des Monomers durch Zugabe des Hydrophobs unterdrückt wird. Der Reaktionsverlauf von Miniemulsionspolymerisation lässt sich in drei Abschnitte mit unterschiedlicher Reaktionsgeschwindigkeit einteilen.^[85] Die Polymerisationsgeschwindigkeit R_P gegen Reaktionszeit t ist in folgender Abbildung aufgetragen.

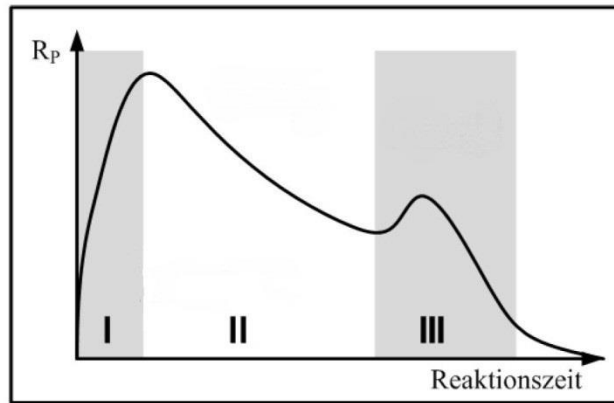


Abbildung 55: Kinetischer Verlauf der Miniemulsionspolymerisation für die Polymerisationsgeschwindigkeit^[86]

In Abschnitt (I), welches als Teilchenbildungsperiode bezeichnet wird, ist die Polymerisationsgeschwindigkeit R_p nicht konstant, es steigt bis zu einem maximalen Wert an, da die Zahl der Initiatorradikale und der Makroradikale schnell zunimmt. Im Abschnitt (II) sinkt die Konzentration des Monomers stark ab, folglich nimmt R_p ab. Wegen *Trommsdorff*-Effekttritt häufig ein Gel-Peak am Ende der Polymerisation auf^[87]. Dies wird als Abschnitt (III) bezeichnet.

6.1.2 Filmbildung aus Polymerdispersion

Üblicherweise geht die Filmbildung aus Polymerdispersion in drei Schritten vor. Der Mechanismus der Filmbildung aus Polymerdispersion ist in Abbildung 56 schematisch dargestellt.

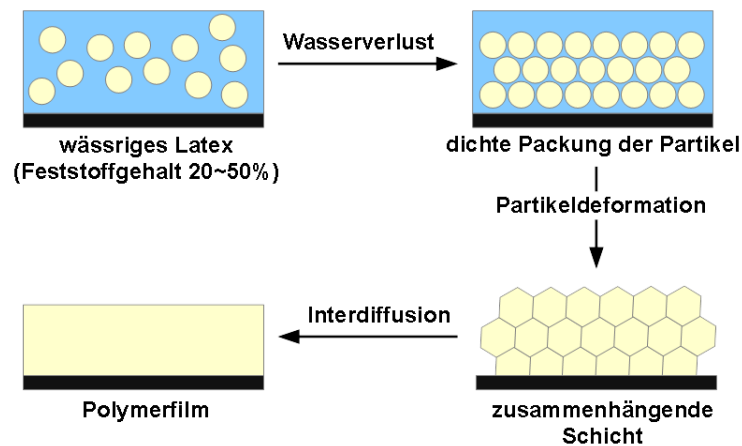


Abbildung 56: die drei Schritte der Filmbildung aus wässrigen Polymerdispersion

Wird eine stabile, kolloidale, wässrige Polymerdispersion auf ein Substrat aufgetragen, so wird die Polymerdispersion zur Trocknung gelassen und somit beginnt der Ablauf der Filmbildung. Durch Verdunstung des Wassers aus der Dispersion bildet sich auf der Oberfläche des Substrats eine dichte Packung der Polymerpartikel. Nach dem ersten Schritt befindet sich noch wenig Wasser zwischen den dicht gepackten Partikeln. Im zweiten Schritt wird das Wasser komplett verdunstet. Dadurch werden die Polymerpartikeln deformiert. Mit der Partikeldeformation verschwinden die Zwischenräume in der Packung der Partikel und somit wird eine zusammenhängende Schicht des Polymers ausgebildet. Bei der Partikeldeformation wird diese Schicht transparent, da die Polymer-Wasser-Grenzflächen nicht mehr existiert, sodass das Licht durch die Schicht homogen gestreut wird. Der dritte Schritt ist die Interdiffusion der Polymerketten. Durch Interdiffusion von Polymerketten der einzelnen Partikel über die Partikelgrenze hinweg verschwinden die Partikelgrenzen. Es entsteht ein kontinuierlicher und stabiler Polymerfilm.^[88]

Bei diesem Prinzip laufen die drei Schritte der Filmbildung tatsächlich nicht getrennt voneinander ab, wobei sie sich zeitlich überschneiden können. Bei manchen harten Polymerpartikeln können die Partikel nicht bei Raumtemperatur deformiert werden. Der gebildete Film könnte trüb, rissig sein und sogar sich von der Oberfläche des Substrats ablösen. Durch Erhöhung der Temperatur über die Glasübergangstemperatur des Polymers können transparente Filme mit hoher Qualität gebildet werden.

6.1.3 Probenpräparation

6.1.3.1 Synthese der Polymerdispersion

Die wässrigen Polybutylacrylat (PBA) Dispersionen wurden nach der im Kapitel 6.1.1 beschriebenen Miniemulsionspolymerisation hergestellt.

Zur Vorbereitung der wässrigen Phase wurden das Tensid Natriumdodecylsulfat (SDS) und der Initiator Kaliumperoxodisulfat (KPS) eingewogen und dann im Reinstwasser (spezifischer Widerstand $18.2 \text{ M}\Omega/\text{cm}^{-1}$) gelöst. Die organische Phase bestand aus Monomer, Hydrophob und Vernetzer. Dabei diente die acetylierte CNC (aCNC) als physikalischer Vernetzer, Ethylenglykoldimethacrylat (EGDMA) als chemischer Vernetzer und Hexadecan (HD) als Hydrophob. In den meisten Fällen wurde *n*-Butylacrylat (BA) als Monomer eingesetzt. So wurde ein weiches Polymer gebildet. Zur Rasterelektronenmikroskopie (engl. Scanning electron microscope, SEM) Untersuchungen wurde jedoch Methylmethacrylat (MMA) als Monomer verwendet. Der Feststoffgehalt aller Proben betrug einen 20%.

Unter Abkühlung mit einem Eisbad wurden die wässrige Phase und organische Phase zusammen gemischt und für 15 min gerührt. Danach wurde die Reaktionsmischung in der Kälte mit Hilfe einer Ultraschallsonotrode (Branson Sonifier 450, Mikrospitzen Durchmesser 6.5 mm, Outputcontrol 7, Duty Cycle 70 %) für 2 min emulgiert. Durch Temperaturerhöhung auf 70°C wurde die Polymerisationsreaktion gestartet. Die Reaktionszeit betrug 3 h. In Tabelle 9 sind die Versuchsdaten der Miniemulsionspolymerisation angegeben.

Tabelle 9: Zusammensetzungen zur Herstellung der Polymerdispersion

Probe	BA [g]	MMA [g]	SDS [g]	KPS [mg]	HD [g]	aCNC [Gew. -%]	EGDMA [Mol. -%]
1	3.0	—	0.06	1.5	0.03	—	—
2	3.0	—	0.06	1.5	0.03	0.1	—
3	3.0	—	0.06	1.5	0.03	0.5	—
4	3.0	—	0.06	1.5	0.03	1.0	—
5	3.0	—	0.06	1.5	0.03	—	1.0
6	3.0	—	0.06	1.5	0.03	—	2.0
7	3.0	—	0.06	1.5	0.03	—	3.0
8	—	3.0	0.06	1.5	0.03	0.1	—

6.1.3.2 Vorbereitung der Polymerfilme

Zur Tack-Test wurden dünne Filme mit der Dicke von 0.5 mm auf den Objektträger gebildet und untersucht. Um eine einstellbare Filmdicke gewährleisten zu können, wurde eine Fläche von 1.5 cm × 1.5 cm mit Hilfe von „tesa“ Klebeband vorgegeben. Auf diese Fläche wurde die Probe von einer vordefinierten Menge aufgetragen, wobei die Ränder der Klebebänder ausreichende Barrieren bildeten. Die Proben wurden bei 40 °C für 48 h getrocknet. Für die Berechnung der Filmdicke d_F gilt es folgende Gleichung:

$$d_F = \frac{V_1}{A_1} \cdot s \quad (45)$$

V_1 : Probenvolumen der Miniemulsion

A_1 : Fläche auf dem Objektträger

s : Feststoffgehalt der Probe

Für die zyklischen Spannung- und Entspannungsteste sowie Zugversuche wurde die Dispersion in einer knochenförmigen Negativform getrocknet (siehe Abbildung 57). Die Negativform ließ sich aus Teflon anfertigen, sodass die gebildeten Filme einfach von der Oberfläche des Substrats abgelöst werden konnte. Bei 40 °C wurden die Proben für 48 h getrocknet. Die Dicke der Filme betrug 0.5 mm.

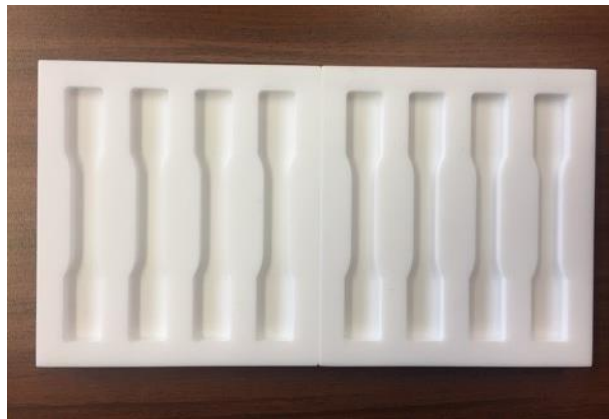


Abbildung 57: die knochenförmige Negativform

6.2 Experimenteller Aufbau der Charakterisierungsmethode

Zur Charakterisierung des PSAs wurde ein „Texture Analyzer TA.XTplus“ der Firma Stable Micro Systems verwendet (siehe Abbildung 58). Die Messungen wurden mit drei unterschiedlichen Messgeometrien durchgeführt. Das wichtigste Bauteil des „Texture Analyzer TA.XTplus“ ist die Traverse, wodurch der Hubarm mit einer Geschwindigkeit von 0.01 bis 40 mm/s vertikal bewegen kann. Die maximale Last auf dem Hubarm ist 5 kg. An den beiden Probenhaltern können verschiedene Messgeometrien befestigt werden.

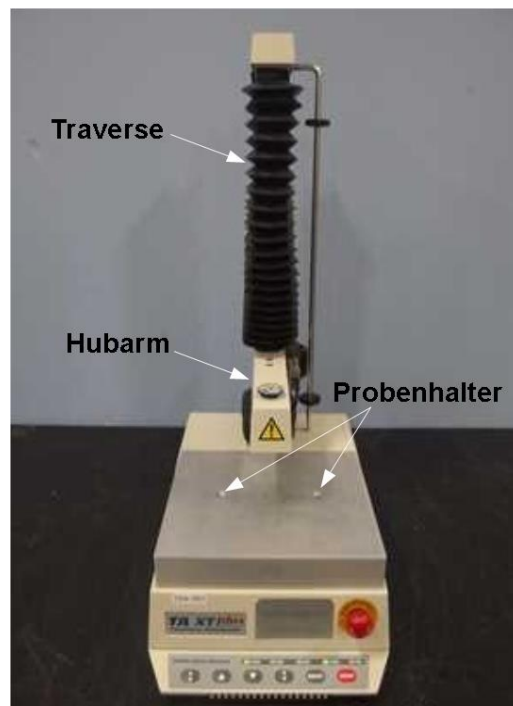


Abbildung 58: Aufbau des „Texture Analyzer TA.XTplus“

6.2.1 Klebrigkeitsmessung mittels Tack-Test

Beim Tack-Test wurde eine Klebstoffschicht zwischen einer zylindrischen Sonde mit flachem Ende und einem Glasobjektträger komprimiert. Nach einer eingestellten Kontaktzeit wurde die Sonde mit einer konstanten Geschwindigkeit von der Oberfläche abgelöst. Die Lastkraft bei der Sonde wurde als Funktion der Zeit oder Entfernung gemessen. In Abbildung 59 ist der Ablauf eines Tack-Test schematisch dargestellt.

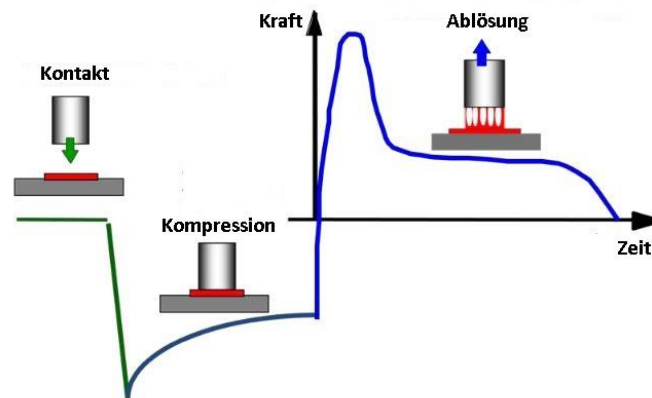


Abbildung 59: Schematische Darstellung eines Tack-Tests mit einer zylindrischen Sonde mit flachem Ende^[44]

Die Parameter des Tack-Test wurden wie folgt eingestellt: die Pre-Test-Geschwindigkeit war 0.5 mm/s, die einwirkende Kraft war 1000 g, die Rückkehrstrecke war 5.0 mm und die Kontaktzeit war 30.0 s. Die Test-Geschwindigkeit war 0.1 mm/s.

6.2.2 Zugversuch und zyklischer Spannung- und Entspannungstest

Beim Zugversuch und zyklischen Spannung- und Entspannungstest wurde die beiden Ende der knochenförmigen Probe auf zwei Eisenzylinder umgewickelt und befestigt (siehe Abbildung 60). Die Probe wurde beim Zugversuch mit konstanter Geschwindigkeit (0.1 mm/s) bis zum Abbruch gestreckt. Beim zyklischen Spannung- und Entspannungstest wurde die Probe mit konstanter Geschwindigkeit (1 mm/s) zur voreingestellten Extension gestreckt und wieder zur ursprünglichen Stelle zurückgestellt. Die effektive Abmessung der Probe betrug 10 mm × 35 mm. Bei diesem Zyklus wurde die Widerstandskraft der Probe gemessen.

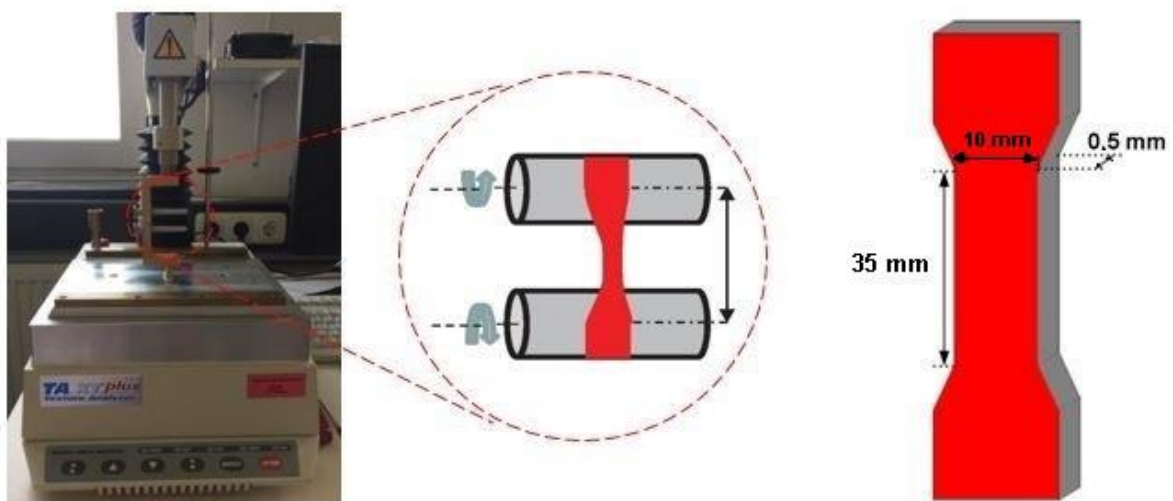


Abbildung 60: Messgeometrie des Zugversuchs und des zyklischen Spannung- und Entspannungstests

6.3 Ergebnisse und Diskussion

6.3.1 Verhalten der acetylierten CNC in den Polymerpartikeln

Um das Verhalten des acetylierten CNC (aCNC) im Latex zu untersuchen, wurde es für die SEM-Messungen Polymethylmethacrylat (PMMA) durch die im Kapitel 6.1.3.1 beschriebene Miniemulsionspolymerisation hergestellt. Polybutylacrylat (PBA) ist ein weiches Polymer und ist für manche Oberflächenuntersuchungen nicht geeignet, während PMMA ein harter transparenter Thermoplast ist. Die PMMA-Miniemulsion wurde mit dem Spin-Coating auf einen Probenträger aufgetragen und bei Raumtemperatur getrocknet, dann wurde die Probe im Rahmen der SEM-Messung zur Verfügung gestellt.

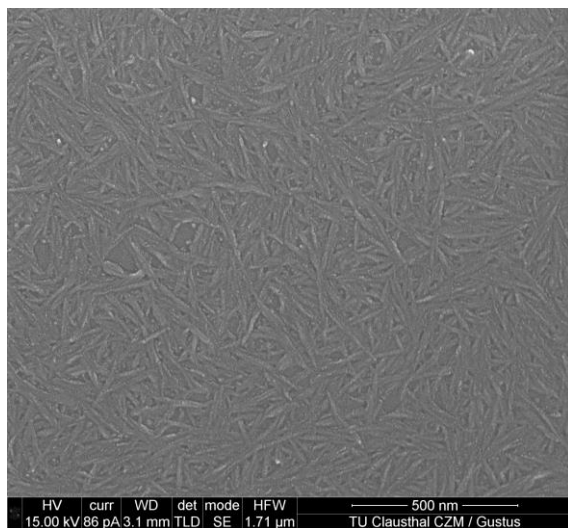


Abbildung 61: SEM-Bild von aCNC

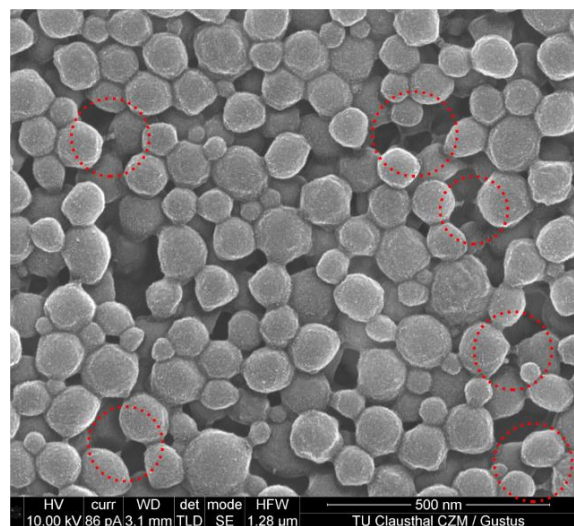


Abbildung 62: SEM-Bild von PMMA mit aCNC als Vernetzer

(Die SEM-Bilder wurden von Herr René Gustus, IEPT, TU-Clausthal erstellt.)

Zu sehen sind zwei Abbildungen: Auf der linken Seite ist das SEM-Bild der aCNC, während auf der rechten Seite das SEM-Bild von PMMA mit aCNC als physikalischer Vernetzer. Dabei ist auffällig, dass die aCNC Partikeln stäbchenförmig sind und die PMMA Partikeln kugelförmig sind. Weiterhin zeigt es sich in Abbildung 62, dass die aCNC Partikeln zwischen den kugelförmigen PMMA beobachtet werden können, dabei werden die PMMA Partikeln von den aCNC überbrückt, d.h. die aCNC Stäbchen werden erfolgreich in die Polymerpartikeln eingebaut. Daher ist es auch möglich, dass die PBA Partikeln von aCNC überbrückt werden können. Aus diesen Ergebnissen wird es geschlossen, dass das PSA mit dem Einsatz der aCNC möglicherweise verstärkt werden kann.

6.3.2 Einfluss der Vernetzerkonzentration auf die Klebrigkeit des PSAs

Zur Untersuchung der Klebrigkeit des PSAs wurden Tack-Tests durchgeführt. Im Rahmen des Tack-Tests wurde der chemische und physikalische Vernetzer von unterschiedlichen Konzentrationen bei der Synthese der Polymerdispersion eingesetzt. Die gemessenen Daten wurden mit der Gleichung 14, 15, 16 und 17 ausgewertet.

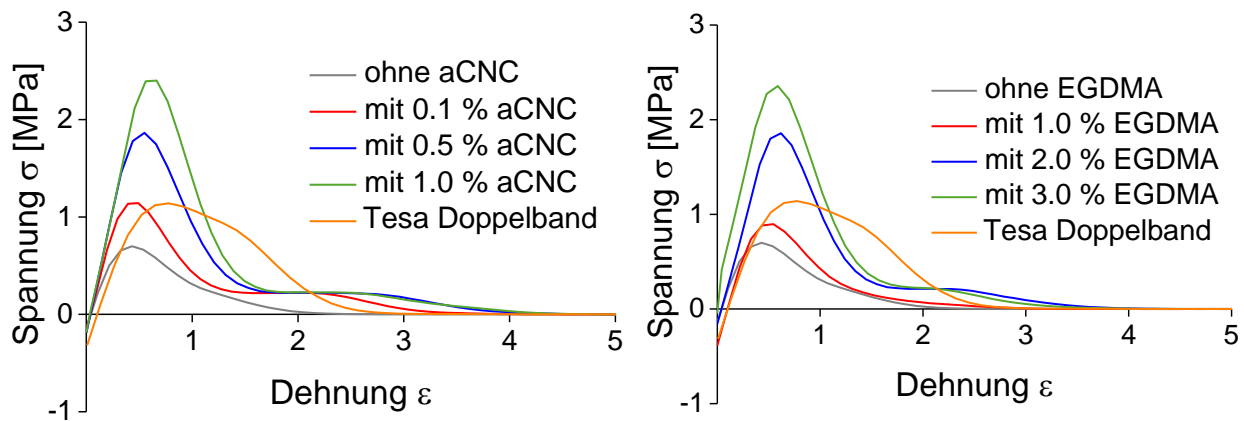


Abbildung 63: Abhängigkeit der Klebrigkeit des Polybutylacrylat von der Konzentration des Vernetzers im Vergleich mit Tesa Doppelband

Es ist in Abbildung 63 zu erkennen, dass die maximale Spannung σ_{max} , welche die Aussage von Klebrigkeit liefert, mit zunehmender Konzentration des Vernetzers erhöht werden. Je höher die Konzentration des physikalischen und chemischen Vernetzers ist, desto höhere wird die Klebrigkeit des PSAs. Im Vergleich mit Tesa Doppelband (Produkt Nr. 5338), weisen die Proben, die mit physikalischem und chemischem Vernetzer von höherer Konzentration ($c_{aCNC} \geq 0.5 \%$ und $c_{EGDMA} \geq 2.0 \%$) hergestellt werden, eine bessere Klebrigkeit auf. Die Proben ohne Vernetzer oder nur mit Vernetzer von niedriger Konzentration zeigen nur geringe Klebrigkeit.

Darüber hinaus ist bei den Proben mit höherer Vernetzerkonzentrationen zu bemerken, dass ein Plateau beim Ende der Messkurve (Dehnung $\varepsilon > 2$) gebildet wird. Nach Creton et al.^[55] ist dieses Plateau das Anzeichen für den Fibrillierungsprozess des PSAs. Jedoch kann es keine Bildung von Fibrillen bei den Proben ohne Vernetzer oder mit Vernetzer von niedriger Konzentration ($c_{EGDMA} \leq 1.0 \%$) beobachtet werden.

Die Klebrigkeit eines Klebstoffes entspricht die Eigenschaften, wie sie für viskose Fluide und für elastische Festkörper charakteristisch sind. Die Kombination beider Eigenschaften wird als Viskoelastizität bezeichnet. Das Fließverhalten eines Klebstoffes wird im Wesentlichen durch eine tiefe Glasübergangstemperatur T_g begünstigt, wobei die T_g von PBuA

$-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ ist.^[89] Außerdem wird die Kohäsion eines Klebstoffes mit dem Wachstum der Molmasse und Vernetzungsdichte des Polymers erhöht. Durch Kombination von großer Molmasse und niedriger Glasübergangstemperatur des Polymers lässt sich gute Klebrigkeit erreichen^[90]. Die Erhöhung der maximalen Spannung der Probe kann dadurch erklärt werden, dass die Viskoelastizität, die Vernetzungsdichte sowie die Molmasse des Polymers mit der zunehmenden Konzentration des Vernetzers erhöht werden.

6.3.3 Einfluss der Vernetzerkonzentration auf die mechanischen Eigenschaften des PSAs

Die mechanischen Eigenschaften des PSAs wurden durch Zugversuche untersucht. Die Proben wurden mit einer konstanten Geschwindigkeit (0.1 mm/s) bis zum Abbruch gezogen. Dabei variierte sich die Vernetzerkonzentration der Probe. In Abbildung 64 ist die Auftragung der Spannung σ_N gegen Extension λ gezeigt.

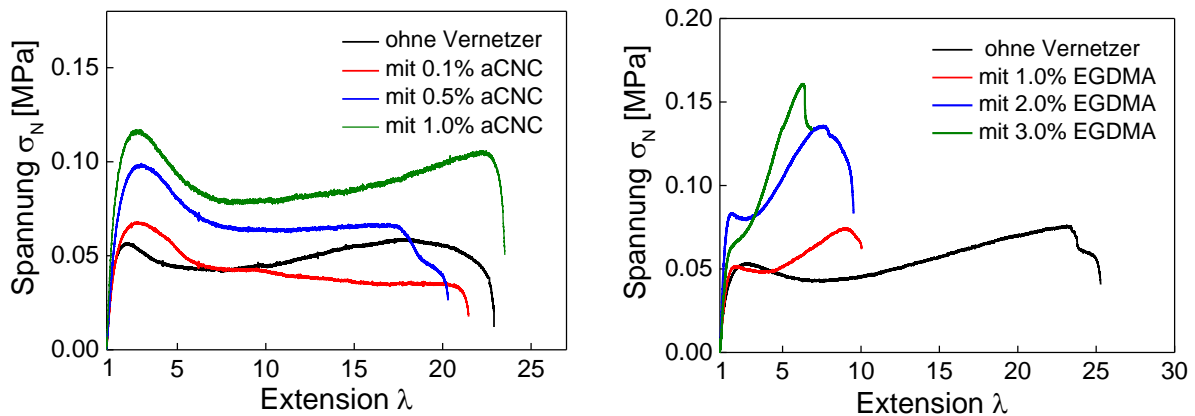


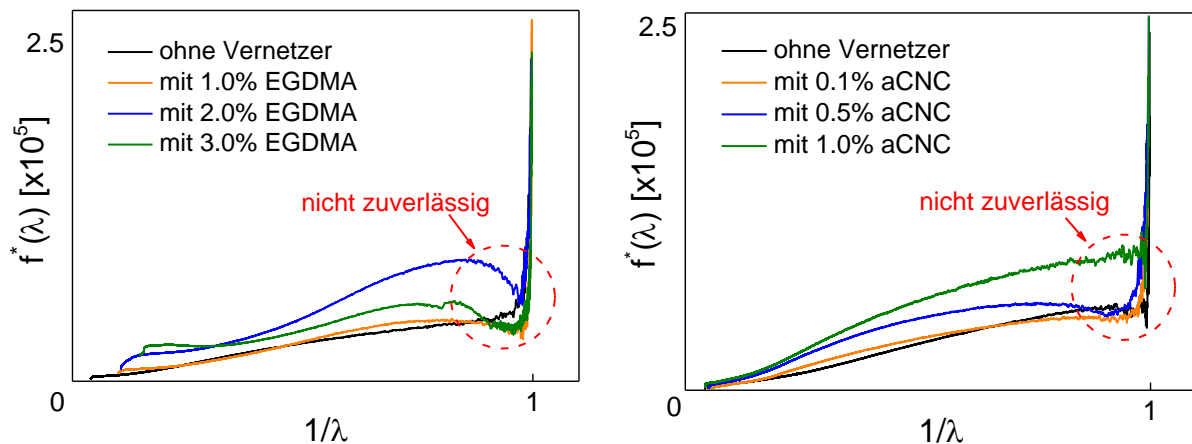
Abbildung 64: Abhängigkeit der mechanischen Eigenschaften des Polybutylacrylat von der Konzentration des Vernetzers

Bei der Betrachtung der Probe ohne Vernetzer ist es zu erkennen, dass das reine PBA ein erhebliches Dehnungsverhältnis ($\lambda > 20$) aufweist. Es ist auch deutlich zu sehen, dass die Spannung σ_N mit der Erhöhung der Konzentration des Vernetzers (beide der physikalischen und chemischen Vernetzer) stark zunimmt. Jedoch kann eine starke Absenkung der Extension mit dem Einsatz von chemischen Vernetzer beobachtet werden. Die Extension der chemisch vernetzten Proben liegt bei $\lambda < 10$, d.h. die Zugabe des chemischen Vernetzers führt zu über 50 % Verringerung der elastischen Eigenschaften des Klebstoffes. Demgegenüber ändert sich das Dehnungsverhältnis der mit aCNC vernetzten Proben nicht viel, es liegt noch bei $\lambda > 20$.

Wenn die Konzentration des Vernetzers erhöht wird, nimmt die Vernetzungsdichte des Polymers stark zu. Dies führt zu einer Verstärkung der intermolekularen Wechselwirkungen zwischen den Polymerketten des PSAs. Deshalb zeigt sich eine anwachsende maximale Spannung der Probe.

In den Proben mit EGDMA als Vernetzer werden die Polymerketten chemisch vernetzt, d.h. die Polymerketten werden über kovalente Bindungen verbunden. Die kovalenten Bindungen tragen zur Festigkeit des Polymers dadurch bei, dass sie eine gewisse Kooperation

der intermolekularen Wechselwirkung der Polymerketten erzwingen. Mit zunehmender Zahl der chemischen Vernetzungsstelle wird die Zugfestigkeit des Polymers erhöht, während die extensive Eigenschaft des Polymers abnimmt. Deswegen wird das Dehnungsverhältnis mit dem Einsatz des chemischen Vernetzers merklich verringert. Die Proben mit aCNC sind Polymernetzwerke, die mittels physikalischer Bindungen aufgebaut werden. Bei physikalisch vernetzten Polymere sprechen die *Van-der-Waals* Wechselwirkung, elektrostatische Wechselwirkung, hydrophobe Wechselwirkung, Wasserstoffbrückenbindung, Koordinationsbindung und weitere Wechselwirkungen an. Durch die Kooperation der vielfältigen Wechselwirkungen bilden sich an der aCNC Partikeln Verschlaufungen von der Polymerketten. Die Verschlaufungen können sowohl durch äußere Krafteinwirkung als auch durch *Brown'sche* Bewegungen gelöst werden, wobei spricht man von Entschlaufung. Der Ablauf von Verschlaufung und Entschlaufung ist reversibel, daher ist die Beweglichkeit der einzelnen Polymerkette im physikalisch vernetzten Polymer höher als die im chemisch vernetzten Polymer. Mit dem Einsatz von aCNC als physikalischer Vernetzer wird die extensive Eigenschaft des Klebstoffes allenfalls nicht beeinflusst.



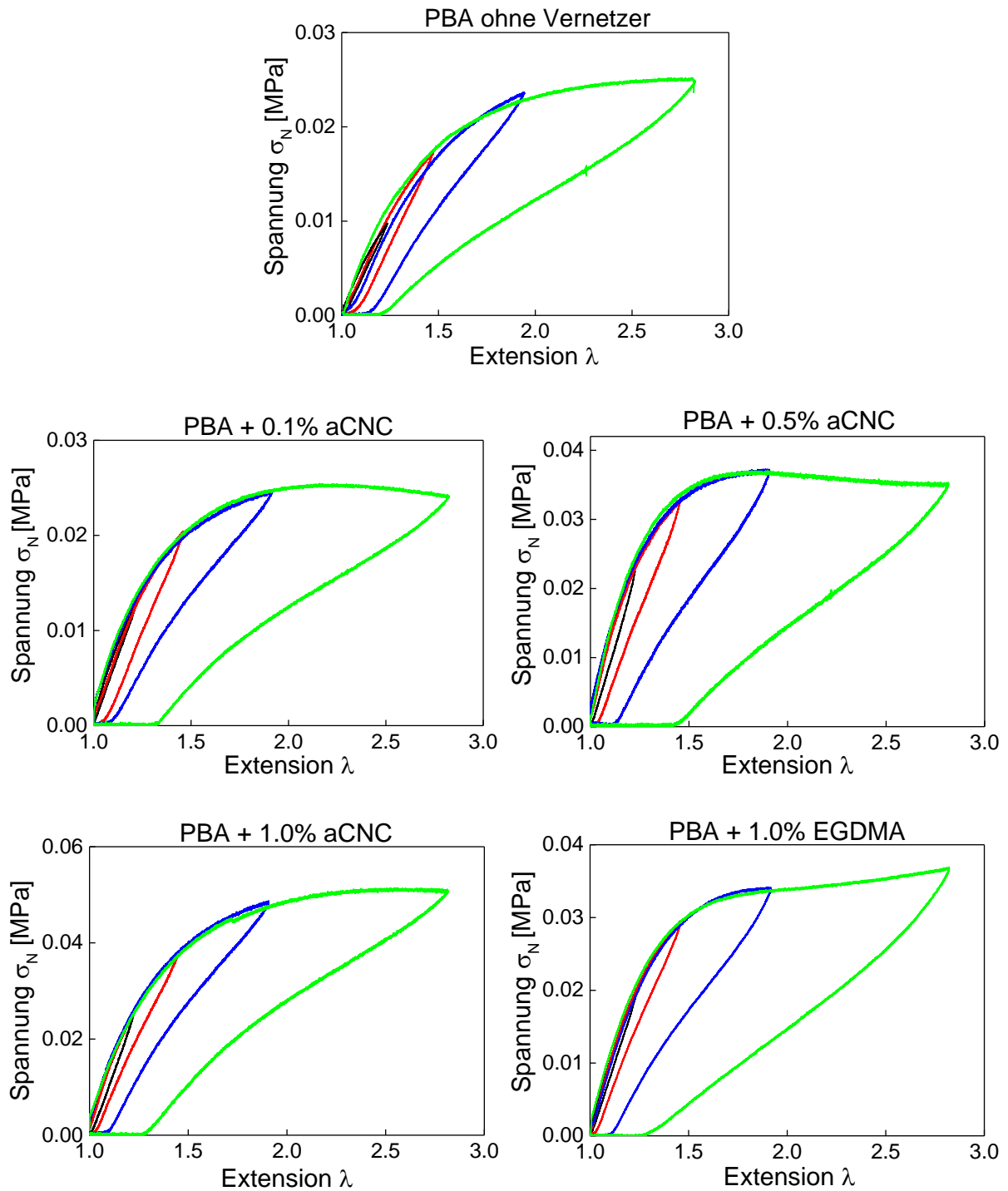
**Abbildung 65: Mooney-Rivlin-Darstellung
der chemisch und physikalisch vernetzen Polybutylacrylat**

Mit Gleichung 18 kann die reduzierte Spannung („Mooney Stress“) ausgewertet werden. Abbildung 65 zeigt die reduzierte Spannung der Proben mit chemischer und physikalischer Vernetzer. Im Vergleich mit Abbildung 8 im Kapitel 2.4.2 ist es davon auszugehen, dass eine leichte Verfestigung (engl. strain hardening) nur bei der Probe mit 3.0 % EGDMA erkannt wird. Bei allen anderen Proben liegt nur die Entfestigung (engl. strain softening) vor. Das heißt, wenn die Konzentration des eingesetzten chemischen Vernetzer hoch genug ist ($C_{EGDMA} \geq 3.0$ Mol. -%), verhält sich das PSA wie ein Elastomer.

Bei $\lambda \approx 1$ ist es auch ein kleiner Abstieg der reduzierten Spannung zu beobachten, da die Extension der Probe bei $\lambda \approx 1$ sehr gering ist und die Spannung nicht genau gemessen werden kann. Daher ist es nicht zuverlässig.

6.3.4 Elastische und plastische Verformung des PSAs

Um die Verformungseigenschaften des PSAs zu charakterisieren, wurden die zyklische Spannung- und Entspannungstest bei Raumtemperatur durchgeführt. In Abbildung 66 ist das Verhalten des PSAs beim Spannung- und Entspannungstest dargestellt.



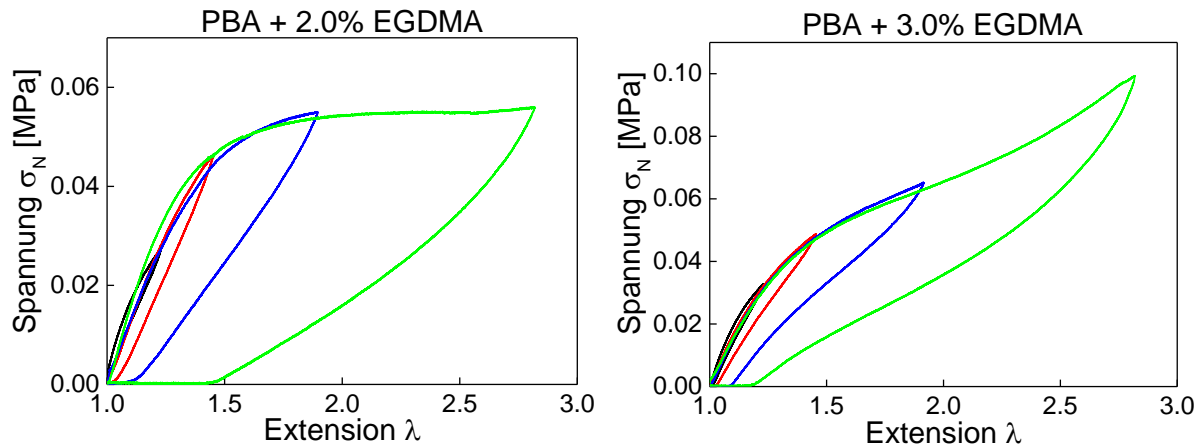


Abbildung 66: Verhältnis der PSA beim zyklischen Spannung- und Entspannungstest

In Analogie zur Ergebnisse im Kapitel 6.3.3 ist es in Abbildung 66 zu sehen, dass die maximale Spannung mit zunehmender Konzentration des Vernetzers erhöht wird. Darüber hinaus ist die elastische sowie plastische Verformung zu beobachten. Beim kleinen Deformationsbereich ($\lambda \leq 1.5$) findet es bei allen Proben (ohne und mit Vernetzer) die elastische Verformung statt. Bei größerer Deformation ($\lambda > 1.5$) können die Proben nicht wieder von allein die ursprüngliche Form annehmen. Dies wird als plastische Verformung bezeichnet. Es kommt zur Spannungsrelaxation des Polymers, hierbei werden die physikalischen oder chemischen Vernetzungen teilweise abgebaut. Die Spannungsrelaxation ist irreversibel.^[91, 92] Es zeigt ähnliches Deformationsverhalten bei allen Proben, d.h. die Verformungseigenschaften des PSAs werden weder vom Einsatz des Vernetzers noch von der Konzentration des Vernetzers beeinflusst.

7 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden die Eigenschaften und Verwendungsmöglichkeiten von CNC als Additiv in weichen Polymersystemen untersucht.

In einem ersten Teil wurden CNC Dispersionen mit unterschiedlicher Konzentrationen hergestellt. Vermittels Rasterkraftmikroskopie wurde die Partikelgrößenverteilung ermittelt.

Es gibt einen Koexistenzbereich bei der Phasentrennung der CNC Dispersion. Durch Extrapolation der Koexistenz-Linie zum einem Anteil der nematischen Phase von null wurde die kritische Konzentration zu 5.0 Gew. -% bestimmt. Die Ladungsdichte an der Partikel-Oberfläche wurde über Messungen des Strömungspotentials als $0.6 - 0.7 \text{ e} \cdot \text{nm}^{-2}$ ermittelt.

In einem zweiten Teil der Arbeit wurde der elektro-optische Effekt der CNC Dispersion untersucht. Es wurde das Ausmaß und die Dynamik der Doppelbrechung in einer *Kerr*-Zelle bei Anlegen von einem externen elektrischen Wechselfelds vermessen. Es wurde ein nematischer Ordnungsparameter S abgeleitet, welcher quadratisch zur Feldstärke ist. S lag in der Größenordnung von 1 %. Die An- und Abklingzeiten lagen in der Größenordnung von 0.1 ms. Der *Kerr*-Effekt von CNC ist wesentlich größer als der *Kerr*-Effekt von kleinen Molekülen. Dies ist im Rahmen der *Mandel-Fixman*-Theorie verständlich. Aufgrund der Partikelgrößenverteilung der CNC Partikel war die Abklingzeit größer als gemäß der *Mandel-Fixman*-Theorie erwartet. Salz senkt die induzierte Doppelbrechung, weil es elektrostatische Kräfte abschirmt. S sank mit steigender Temperatur.

Um CNC in Polymere einzubringen, wurde die Oberfläche über eine Acetylierung hydrophobisiert. Es entsteht „aCNC“. Eine Arbeitshypothese war, dass bei Einbringen von CNC in weiche Polymere zu einer mechanischen Kurzfaserverstärkung kommen würde. Eine solche Verstärkung wurde in Hydrogelen beobachtet. Es wurde ein Vergleich mit Laponite als physikalischem Vernetzer und *N-N'*-Methylenethylbisacrylamid (BIS) als chemischem Vernetzer durchgeführt. Es zeigten die Hydrogele mit chemischem Vernetzer einen größeren Anstieg des Schermoduls als die Proben mit physikalischer Vernetzer. Der Verstärkungseffekt durch CNC war vergleichbar mit dem Verstärkungseffekt durch Laponite.

In einem letzten Teil wurde die Anwendung von aCNC zur Verbesserung der Eigenschaften von „pressure sensitive adhesives“ (PSAs) diskutiert. Mit dem Einsatz von aCNC wurde die Klebrigkeit des Klebstoffes erhöht, während die extensiven Eigenschaften

nicht beeinflusst wurden. Im Vergleich mit EGDMA als chemischer Vernetzer zeigte aCNC einen besseren Verstärkungseffekt.

Zukünftige Arbeiten könnten sich mit der elektrischen und optischen Eigenschaften der CNC beschäftigen. Um die Sicherheit im Labor zu gewährleisten, wurde in dieser Arbeit nur eine Wechselspannung von 100 Volt verwendet. In der Industrie steht häufig höhere Spannung zur Verfügung, somit könnte der nematische Ordnungsparameter noch weiter erhöht werden. Die CNC Stäbchen in der Dispersion könnten ordentlicher orientiert. Mit der Anwendung von der externen elektrischen Wechselspannung wäre es auch möglich, die optisch anisotropen Polymeren zu herstellen.

Bei der Herstellung der Hydrogele könnte die Qualität der Gele noch verbessert werden. Die elastischen Eigenschaften der Hydrogele, die mit CNC als physikalischer Vernetzer hergestellt wurde, könnten weiter erhöht werden, wenn die Vernetzung der Polymerketten durch eine Struktur der Polymerbürsten erzielt werden könnte. Weiterhin sollte die Herstellung der Hydrogele optimiert werden, da es zur Trübung der hergestellten Hydrogele bei der Zugabe der CNC von einer hohen Konzentration ($c_{CNC} \geq 5.0$ Gew. -%) kam. Bei der Optimierung sollte die CNC bei der Konzentration unterhalb der kritische Phasenübergangskonzentration verwendet werden. Die Anwendungsmöglichkeiten der aCNC beim PSA könnten auch weiterhin bei niedriger Konzentration ($c_{aCNC} \leq 1.0$ Gew. -%) fortsetzen. Mit einer zunehmenden Konzentration der eingesetzten aCNC wird die Stabilität der Miniemulsion beeinflusst, sodass es zur Sedimentation führt.

Darüber hinaus könnte CNC als Zusatzstoff in der Herstellung von anderen Polymeren verwendet werden, um deren mechanische Eigenschaften, optische Eigenschaften, Stabilität und weitere Eigenschaften zu verbessern.

8 Literaturverzeichnis

- [1] Klemm, D.; Kramer, F.; Moritz, S.; Lindström, T.; Ankerfors, M.; Gray, D.; Dorris, A. Nanocelluloses: a new family of nature-based materials, *Angew. Chem. Int. Ed.* 50, 5438-5466, **2011**.
- [2] Köster, A.; Förter-Barth, U.; Herrmann, M.; Schweppe, R.; Teipel, U. Herstellung von Nanocellulose durch mechanischen Aufschluss, *Chemie Ingenieur Technik*, 86(3), 302-306, **2014**.
- [3] Durán, N.; Lemes, A. P.; Seabra, A. B. Review of cellulose nanocrystals patents: preparation, composites and general applications, *Recent Patens on Nanotechnology*, 6, 16-28, **2012**.
- [4] Kargarzadeh, H.; Ahmad, I.; Abdullah, I.; Dufresne, A.; Zanariah Zainuddin, S. Y.; Sheltami, R.M. Effect of hydrolysis conditions on the morphology, crystallinity and thermal stability of cellulose nanocrystals extracted from kenaf bast fibres, *Cellulose*, 19(3), 855-866, **2012**.
- [5] Postek, M. T. et al. Development of the metrology and imaging of cellulose nanocrystals, *Mesurement Science and Technology*, 22, 1-10, **2010**.
- [6] Amiralian, N.; Annamalai, P. K.; Garvey, C. J.; Jiang, E.; Memmott, P.; Martin, D. J. High aspect ratio nanocellulose from an extremophile spinifex grass by controlled acid hydrolysis, *Cellulose*, 24(9), 3753-3766, **2017**.
- [7] Koskinen, T. M. et al. *Nanocellulose Materials*, Presentation, The Finnish Centre of Nanocellulosic Technologies, **2012**.
- [8] Nechyporchuk, O.; Belgacem, N.; Bras, J. Production of cellulose nanofibrills: A Review of recent andvances, *Industrial Crops and Products*, 93, 2-25, **2016**.
- [9] Ritter, K. L. Mechanische Charakterisierung von Microzellulose verstärkten Verbundwerkstoffen mit Vorzugsorientierung, Masterarbeit, Universität für Bodenkultur Wien, **2012**.

- [10] Götze, T.; Stockelhuber, K. W.; Wiessner, S.; Heinrich, G.; Marsche, M. Comparative studies on the potential of bacterial nanocellulose (BNC) as filler in elastomers, *Kautschuk Gummi Kunststoffe*, 69, 62-70, **2016**.
- [11] Mangayil, R.; Rajala, S.; Pammo, A.; Sarlin, E.; Luo, J.; Santala, V.; Karp, M.; Tuukkanen, S. Engineering and characterization of bacterial nanocellulose films as low cost and flexible sensor material, *Appl. Mater. Interfaces*, 9(22), 19048-19056, **2017**.
- [12] Hirai, A.; Inui, O.; Horii, F.; Tsuji, M. Phase separation behavior in aqueous suspensions of bacterial cellulose nanocrystals prepared by sulfuric acid treatment, *Langmuir*, 25, 497-502, **2009**.
- [13] Revol, J. F.; Godbout, L.; Dong, X.; Gray, D. G. Chiral nematic suspensions of cellulose crystallites; phase separation and magnetic field orientation, *Liquid Crystals*, 16, 127-134, **1994**.
- [14] Wang, W.; Zhang, X.; Teng, A.; Liu, A. Mechanical reinforcement of gelatin hydrogel with nanofiber cellulose as a function of percolation concentration, *Int. J. Biol. Macromolec.*, 103, 226-233, **2017**.
- [15] Salas, C.; Nypelö, T.; Rodriguez-Abreu, C.; Carrillo, C.; Rojas, O. J. Nanocellulose properties and applications in colloids and interfaces, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, 19, 383-396, **2014**.
- [16] Krohn, S. Herstellung, Charakterisierung und Anwendung von kurzkettigen Chitosanen, Dissertation, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, **2003**.
- [17] Grahame, D. C. Die elektrische Doppelschicht, *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, 59, 773-778, **1995**.
- [18] Weizel, W. *Lehrbuch der theoretischen Physik*, Springer, Berlin, **1949**.
- [19] Pfeifer, H.; Schmiedel, H. *Grundwissen Experimentalphysik*, Teubner, Stuttgart, **1997**.
- [20] Schuberth, M. Kolloidstabilität auf Grund elektrostatischer Wechselwirkungen, Vortrag, Universität Bayreuth, **WS 2009/2010**.
- [21] Mollet, H.; Grubenmann, A. *Formulierungstechnik: Emulsionen, Suspensionen, Feste Formen*, Wiley-VCH, Weinheim, **2000**.

- [22] Oertel, H. Jr. *Prandtl – Führer durch die Strömungslehre*, 14. Auflage, Springer, Wiesbaden, **2017**.
- [23] Dzyaloshinskii, I. E.; Lifshitz, E. M.; Pitaevskii, L. P. The general theory of van der Waals forces, *Adv. Phys.*, 10(38), 165-209, **1961**.
- [24] Öllinger, R. Architektur meiotischer Chromosomen: Polymerisationseigenschaften des Synaptonemalkomplexproteins SYCP 1 und Charakterisierung von Bindungspartnern, Dissertation, Bayerischen Julius-Maximilians-Universität Würzburg, **2005**.
- [25] Umstätter, H. *Einführung in die Viskometrie und Rheometrie*, Springer, Berlin, **1952**.
- [26] Pahl, M.; Gleiß, W.; Laun, H. M. *Praktische Rheologie der Kunststoffe und Elastomere*, 4. Auflage, VDI-Verlag, **1995**.
- [27] Pflaumbaum, M. Rheologische Untersuchungen an viskoelastischen Tensidsystemen, Dissertation, Universität Essen, **2002**.
- [28] Fleischmann, F. Ein Beitrag zur Bestimmung der Rheologischen Eigenschaften Selbstverdichtender Betone mit dem Kugel-Messsystem, Dissertation, Ruhr-Universität Bochum, **2014**.
- [29] Susoff, M. L. Dynamik polymerer Sonden in halbverdünnten Polystyrol-Lösungen und -Gelen, Dissertation, Technische Universität Clausthal, **2009**.
- [30] Telgmann, M. S. Abhängigkeit der Lösungseigenschaften und der Enzymstabilität von der Substituentenverteilung bei Cellulosemischethern, Technische Universität Clausthal, **2008**.
- [31] Kulicke, W. M. *Fließverhalten von Stoffen und Stoffgemischen*, Hüthig und Wepf Verlag, Basel, **1986**.
- [32] Sack, O. Vortragsfolien „Rheologie in der Lackanwendung“, Anton Paar GmbH, **2013**.
- [33] Mezger, T. G. *Das Rheologie Handbuch*, 4. Auflage, Vincentz Network, Hannover, **2012**.
- [34] Mattke, T. Instationäre Scherrheologie.
<http://rheologie.homepage.t-online.de/index.html> (Stand **05.08.2017**).
- [35] Blask, O. Zur Rheologie von polymermodifizierten Bindemittelleimen und Mörtelsystemen, Dissertation, Universität-Gesamthochschule Siegen, **2002**.

- [36] Ulucay, D. Rheologie im Kopf, Dissertation, Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, **2014**.
- [37] Wetzig, M.; Heldstab, C.; Tauscher, T.; Niemz, P. Determination of select mechanical properties of heat-treated beech wood, *Bauphysik*, 33(6), 366-372, **2011**.
- [38] Sun, T. et al. Bulk energy dissipation mechanism for the fracture of tough and self-healing hydrogels, *Macromolecules*, 50(7), 2923-2931, **2017**.
- [39] Adibnia, V.; Hill, R. J. Viscoelasticity of near-critical silica-polyacrylamide hydrogel nanocomposites, *Polymer*, 112, 457-465, **2017**.
- [40] Lee, J. H.; Lee, T. H.; Shim, K. S.; Park, J. W.; Kim, H. J.; Kim, Y.; Jung, S. Molecular weight and crosslinking on the adhesion performance and flexibility of acrylic PSAs, *Journal of Adhesion Science and Technology*, 30(21), 2316-2328, **2016**.
- [41] Jovanović, R.; Dubé, M. A. Emulsion-based pressure-sensitive adhesives: a review, *Journal of Macromolecular Science, Part C*, 44(1), 1-51, **2007**.
- [42] Michaelis, M.; Leopold, C. S. A measurement system analysis with design of experiments: investigation of the adhesion performance of a pressure sensitive adhesive with the probe tack test, *Int. J. Pharm.*, 496(2), 448-456, **2015**.
- [43] Skript „Praktikum Grundlagen der Werkstofftechnik Teil 1“, Universität Duisburg-Essen, (Stand **20.08.2017**).
- [44] Deplace, F.; Carelli, S.; Mariot, S.; Retosos, H.; Chateauminois, A.; Ouzineb, K.; Creton, C. Fine tuning the adhesive properties of a soft nanostructured adhesive with rheological measurements, *J. Adhes.*, 85, 18-54, **2009**.
- [45] Creton, C. Pressure-sensitive adhesives: an introductory course, *Materials Science of Adhesives: How to Bond Things Together*, 28(6), 419-423, **2011**.
- [46] Shanguan, Y.; Yang, J.; Zheng, Q. Rheology of nitrile rubber with hybrid crosslinked network composed of covalent bonding and hydrogen bonding, *RSC Adv.*, 7, 15978-15985, **2017**.
- [47] Shutov, A. V. Efficient time stepping for the multiplicative Maxwell fluid including the Mooney-Rivlin hyperelasticity, *Int. J. Numer. Meth. Eng.*, 113(12), 1851-1869, **2018**.

- [48] Zhou, X. Verhalten von nematischen Tropfen in zwei-phasigen Nanocellulose Dispersionen, Masterarbeit, Technische Universität Clausthal, **2014**.
- [49] Schubert S. Untersuchung des Phasenverhaltens von kristalliner Nanocellulose in wässriger Suspension in Abhängigkeit von der Teilchengröße, Bachelorarbeit, Technische Universität Clausthal, **2014**.
- [50] Oelmeyer, G. Flockungsuntersuchungen im Labor- und technischem Maßstab beim Einsatz von Polyelektrolyten an Hafenschlick-Suspensionen, Dissertation, Universität Hamburg, **2001**.
- [51] Araki, J.; Wada, M.; Kuga, S.; Okano, T. Influence of surface charge on viscosity behavior of cellulose microcrystal suspension, *J. Wood Sci.*, 45, 258-261, **1999**.
- [52] Isogai, A.; Kato, Y. Preparation of polyglucuronic acid from cellulose by TEMPO-mediated oxidation, *Cellulose*, 5, 153-164, **1998**.
- [53] Manning, G. S. Limiting laws and counterion condensation in polyelectrolyte solutions I. colligative properties, *J. Chem. Phys.*, 51(3), 924-933, **1969**.
- [54] Schiessel, H. Counterion condensation on flexible polyelectrolytes: dependence on ionic strength and chain concentration, *Macromolecules*, 32, 5673-5680, **1999**.
- [55] Kim, G. Verstärkungsmechanismen auf Makro- Mikro- und Nano-Längenskalen in heterogenen Polymerwerkstoffen, Habilitationsschrift, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, **2007**.
- [56] Habib, Y. Key Advances in the chemical modification of nanocellulose, *Chem. Soc. Rev.*, 43, 1519-1542, **2014**.
- [57] Natarajan, B.; Emiroglu, C.; Obrzut, J.; Fox, D. M.; Pazmino, B.; Douglas, J. F.; Gilman, J. W. Dielectric characterization of confined water in chiral cellulose nanocrystal films, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 9(16), 14222-14231, **2017**.
- [58] Xu, C.; Chen, J.; Wu, D.; Chen, Y.; Lv, Q.; Wang, M. Polylactide/acetylated nanocrystalline cellulose composites prepared by a continuous route: a phase interface-property relation study, *Carbohydrate Polymers*, 146, 58-66, **2016**.

- [59] Olaru, N.; Olaru, L.; Vasile, C.; Ander, P. Surface modified cellulose obtained by acetylation without solvents of bleached and unbleached kraft pulps, *Polimery*, 56, 834-840, **2011**.
- [60] Weinberger, P. John Kerr and his effects founds in 1877 and 1878, *Philosophical Magazine Letters*, 88, 1-11, **2008**.
- [61] Borrelli, N. F.; Aitken, B. G.; Newhouse, M. A.; Hall, D. W. Electric-field-induced birefringence properties of high-refractive-index glasses exhibiting large Kerr nonlinearities, *J. Appl. Phys.*, 70(5), 2774-2779, **1991**.
- [62] Oppermann, W. Electro-optical properties and molecular flexibility of polyelectrolytes in dilute solution, *Macromol. Chem.*, 189, 927-937, **1988**.
- [63] Kang, K.; Dhont, J. K. G. Electric-field induced transitions in suspensions of charged colloidal rods, *Soft Matter*, 6, 273-286, **2010**.
- [64] Kwaadgras, B. W.; van Roij, R.; Dijkstra, M. Self-consistent electric field-induced dipole interaction of colloidal spheres, cubes, rods, and dumbbells, *J. Chem. Phys.*, 140(15), 154901, **2014**.
- [65] Khanarian, G.; Stein, R. S. Electric field induced light scattering from polar polymers, *Macromolecules*, 20, 2858-2862, **1987**.
- [66] Fixman, M. Charged macromolecules in external fields. 2. Preliminary remarks on the cylinder, *Macromolecules*, 13, 711-716, **1980**.
- [67] Park, W. S. Determination of the order parameter of nematic liquid crystals by infrared spectroscopy, *Journal of Korean Physical Society*, 37(3), 331-334, **2000**.
- [68] Potemkin, I. I.; Limberger, R. E.; Kudlay, A. N.; Khokhlov, A. R. Rodlike polyelectrolyte solutions: Effect of the many-body Coulomb attraction of similarly charged molecules favouring weak nematic ordering at very small polymer concentration, *Phys. Rev. E*, 66, 011802, **2002**.
- [69] Ortega, A.; García, J. Hydrodynamic properties of rodlike and disklike particles in dilute solution, *J. Chem. Phys.*, 119(18), 9914-9919, **2003**.
- [70] Xiong, W.; Ren, C.; Tian, M.; Yang, X.; Li, J.; Li, B. Complex coacervation of ovalbumin-carboxymethylcellulose assessed by isothermal titration calorimeter and

- rheology: Effect of ionic strength and charge density of polysaccharide, *Food Hydrocolloids*, 73, 41-50, **2017**.
- [71] Mandel, M.; Odijk, T. Dielectric properties of poly electrolyte solutions, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, 35, 75-108, **1984**.
- [72] Zezin, D.; Driesner, T. Thermodynamic properties of aqueous KCl solution at temperatures to 600 K, pressures to 150 MPa, and concentrations to saturation, *Fluid Phase Equilibria*, 453, 24-39, **2017**.
- [73] Skript „Die Aktivität – Reale Lösungen“, Technische Universität Carolo-Wilhelmina Braunschweig, **SS 2015**.
- [74] Vorlesungsfolien „PC II, Tiel 2 Viskosität“, Universität Siegen, **2007**.
- [75] Rubinstein, M.; Collby, R. H., T. *Polymer Physics*, Oxford University Press, New York, **2007**.
- [76] Yang, J. et al. Polyacrylamide hydrogel as a template in situ synthesis of CdS nanoparticles with high photocatalytic activity and photostability, *J. Nanopart. Res.*, 19(10), 350, **2017**.
- [77] Schmidt, H. K. Das Sol-Gel-Verfahren, *Chemie in unserer Zeit*, 35(3), 176-184, **2001**.
- [78] Feinle, A.; Elsaesser, M. S.; Hüsing N. Sol-gel synthesis of monolithic materials with hierarchical porosity, *Chem. Soc. Rev.*, 45, 3377-3399, **2016**.
- [79] Boroun, S.; Larachi, F. Tuning mass transport in magnetic nanoparticlefilled viscoelastic hydrogels using low-frequency rotating magnetic fields, *Soft matter*, 13(36), 6259-6269, **2007**.
- [80] Engelmann, F. Radikalische Polymerisation, Vortragsfolien, Universität Bayreuth, **SS 2014**.
- [81] Mezger, T. G. *Das Rheologie Handbuch*, Vincentz, Hannover, **2006**.
- [82] Haraguchi, K.; Uyama, K.; Tanimoto, H. Self-healing in Nnocomposite Hydrogels, *Macromol. Rapid Commun.*, 32, 1253-1258, **2011**.
- [83] Bechthold, N. Polymerisation in Miniemulsion, Dissertation, Universität Potsdam, **2000**.

- [84] Graf, F. Herstellung von Molybdän- und Wolframoxid-Nanopartikeln in inverser Miniemulsion, Diplomarbeit, Universität Ulm, **2009**.
- [85] Delgado, J.; El-Aasser M. S.; Vanderhoff J. W. Miniemulsion copolymerization of vinyl acetate and butyl acrylate. I. Differences between the miniemulsion copolymerization and the emulsion copolymerization processes, *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.*, 24(5), 861-874, **1986**.
- [86] Zhou, X. Synthese und Charakterisierung von PVDF-Blockcopolymeren, Projektarbeit, Technische Universität Clausthal, **2013**.
- [87] Lechner, M. D.; Gehrke, K.; Nordmeier, E. H. *Makromolekulare Chemie*, 4. Auflage, Birkhäuser Verlag, Basel, **2010**.
- [88] Pohl, K. Zur Rolle von Kohäsion und Elastizität bei der Filmbildung aus Polymerdispersionen, Dissertation, Technische Universität Clausthal, **2014**.
- [89] Lagaly, G.; Schulz, O.; Zimehl, R. *Dispersionen und Emulsionen*, Dr. Dietrich Steinkopff Verlag, Darmstadt, **1997**.
- [90] Iseki, M.; Hiraoka, Y.; Jing, C.; Okamura, H.; Sato, E.; Matsumoto, A. Effect of glass transition temperature on heat-responsive gas bubbles formation from polymers containing tert-butoxycarbonyl moiety, *J. Appl. Polym. Sci.*, 135(19), 46252, **2018**.
- [91] Frigione, M.; Naddeo, C.; Acierno, D. Cold-curing epoxy resins: Aging and environmental effects. I – Thermal properties, *Journal of Polymer Engineering*, 21(1), 23-51, **2001**.
- [92] Schuh, C.; Schuh, K.; Lechmann, M. C.; Carnier, L.; Kraft, A. Shape-memory properties of segmented polymers containing aramid hard segments and polycaprolactone soft segments, *Polymers*, 2(2), 71-85, **2010**.

9 Anhang

9.1 Abkürzungen

aCNC	acetylierte Nanocellulose
AFM	Rasterkraftmikroskopie
AIBN	Azo-bis-(isobutyronitril)
APS	Ammoniumperoxodisulfat
ATR	attenuated total reflectance
BA	<i>n</i> -Butylacrylat
BIS	<i>N</i> - <i>N</i> '-Methylenethylbisacrylamid
BNC	bakterielle Nanocellulose
CNC	kristalline Nanocellulose
DBPO	Dibenzoylperoxid
d. h.	das heißt
DMA	dynamisch-mechanische Analyse
EGDMA	Ethylenglycoldimethylacrylat
Gew. -%	Gewichtsanteil im Prozent
GP	Gelpunkt
HD	Hexadecan
k.A.	Keine Angabe
KPS	Kaliumperoxodisulfat
MFC	mikrofibrillierte Zellulose
MMA	Methylmethacrylat
Mol. -%	Stoffmengenanteil im Prozent
NaCl	Natriumchlorid

NIPAM	<i>N</i> -Isopropylacrylamid
PBA	Polybutylacrylat
Poly(DADMAC)	Polydiallyldimethylammoniumchlorid
Poly(NIPAM)	Poly(<i>N</i> -Isopropylacrylamid)
PMMA	Polymethylmethacrylat
PCD	Partikelladungsdetektor
PSA	pressure-sensitive adhesive
PTFE	Polyterafluorethylen
SDS	Natriumdodecylsulfat
SEM	Rasterelektronenmikroskop
TEMED	Tetramethylethylendiamin

9.2 Variablen und Konstanten

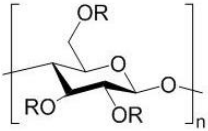
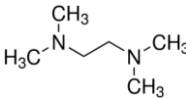
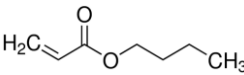
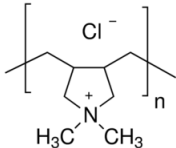
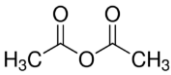
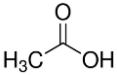
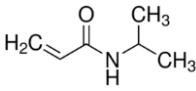
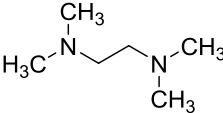
a	Durchmesser des stäbchenförmigen Partikels
a_i	Aktivität
A	Fläche
A_0	Fläche eines CNC Partikels
A_1	Fläche auf dem Objektträger
A_{max}	maximale Kontaktfläche
A_{Probe}	gesamte Fläche der CNC Partikeln in der Probe
A_S	Sättigungswert des Signals
b	Zweiter virialkoeffizient
c	Konzentration
c'	Teilchendichte
C_a	Koexistenzkonzentration der isotropen Phase
c_{CNC}	Konzentration der Nanozellulose Dispersion
C_i	Koexistenzkonzentration der anisotropen Phase
C_r	Endeffektsfaktor
d_F	Filmdicke
D_{eff}	effektiver Durchmesser der CNC
D_{rot}	Rotationsdiffusionskoeffizient
E	elektrische Feldstärke
E_A	Aktivierungsenergie
e	Elementarladung
$f^*(\lambda)$	reduzierte Spannung (engl. Mooney stress)
F	<i>Faraday</i> -Konstante
F_L	Lastkraft

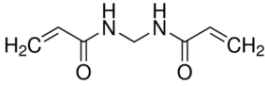
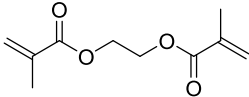
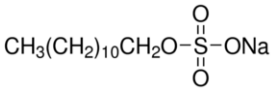
F_0	Scherkraft
ΔF_a	<i>Helmholtz'sche</i> freie Energie der isotropen Phase
ΔF_i	<i>Helmholtz'sche</i> freie Energie der anisotropen Phase
G	Schubmodul
G'	Speichermodul
G''	Verlustmodul
h	Verdrehungsfaktor
h_1	Entfernung der Sonde von der Oberfläche des Klebstoffes
h_0	Plattenabstand (Probendicke)
i	imaginäre Einheit
I	Intensität des Lichts
I_0	Amplitude des Lichts
K	<i>Kerr</i> -Konstante
k^{-1}	<i>Debye</i> -Länge
k_B	<i>Boltzmann</i> -Konstante
L	effektive Länge der CNC
\bar{L}	Durchschnittliche Länge der CNC
L_0	Länge des stäbchenförmigen Partikels
l	verformte Länge der Probe
l_0	unverformte Länge der Probe
M	Molmasse
m_1	Verbrauch des Titors
m_2	Masse der titrierten Probe
Δn	Doppelbrechungswert
n	Brechungsindex
n_{H_2O}	Brechungsindex von Wasser

Q	gesamte Ladung der CNC Partikeln
q	Ladungsdichte
q_1	Ladungsdichte an der Oberfläche
R	Gaskonstante
R_p	Polymerisationsgeschwindigkeit
r	Radius
r_h	hydrodynamischer Radius
S	nematischer Ordnungsparameter
s	Feststoffgehalt der Probe
t	Zeit
$\tan \delta$	Verlustfaktor
T	absolute Temperatur
T_g	Glasübergangstemperatur
V_0	Volumen eines CNC Partikels
V_1	Probenvolumen der Miniemulsion
V_{Probe}	gesamtes Volumen der CNC Partikeln in der Probe
v	Geschwindigkeit
Δx	Verschiebung der oberen Platte im Zwei-Platten-Modell
x	Signal des Photomultipliers
y_0	Abschnitt an der y-Achse
β	der streckende Exponent
θ	Winkel
ε	Dehnung
ϕ_{CNC}	Volumenanteil von CNC
η	Viskosität

η_0	Materialkonstante
η_L	Viskosität des Lösungsmittels
η'	Aspektverhältnis
λ	Extension
λ_L	Wellenlänge des Lichts
λ_{vac}	Wellenlänge des Lichts im Vakuum
μ	chemische Potential
μ^0	chemische Potenzial unter Standardbedingungen
π	Kreiszahl
ρ	Dichte
$\dot{\gamma}$	Scherrate
γ	Scherdeformation
γ_A	maximale Deformationsamplitude
σ	Spannung
σ_N	Spannung auf die PSA Probe
σ_{max}	maximale Spannung
ξ	Manning Parameter
τ_A	maximale Schubspannungsamplitude
τ_{CNC}	Abklingzeit der CNC
τ_{exp}	experimentelle Abklingzeit
τ_{rot}	Rotationszeit des stäbchenförmigen Partikels
τ_s	Schubspannung
ω	Kreisfrequenz
δ	Phasendifferenz

9.3 Chemikalien

Chemikalien	Reinheit	Lieferant	CAS-Nummer	Strukturformel
kristalline Nanocellulose (CNC)	$\geq 90 \%$	Process Development Center, the University of Maine	—	 R = H or -SO ₃ Na
Methylmethacrylat (MMA)	99 %	Aldrich	80-62-6	
<i>n</i> -Butylacrylat (BA)	99 %	Aldrich	141-32-2	
Polydiallyldimethyl- ammoniumchlorid (Poly(DADMAC))	20 % (Gew. -%) in H ₂ O	Aldrich	26062-79-3	
Essigsäureanhydrid	$\geq 99 \%$	Sigma-Aldrich	108-24-7	
Essigsäure (AcOH)	98 %	Aldrich	64-19-7	
Natriumchlorid (NaCl)	99.80 %	Merck	7647-14-5	Na ⁺ Cl ⁻
Ammounium- peroxodisulfat (APS)	98 %	Sigma	7727-54-0	$2\text{NH}_4^+ \left[\text{SO}_3^- \text{O}-\text{O}-\text{SO}_3^- \right]^{2-}$
Kaliumperoxodisulfat (KPS)	$\geq 99 \%$	Merck	7727-21-1	$2\text{K}^+ \left[\text{SO}_3^- \text{O}-\text{O}-\text{SO}_3^- \right]^{2-}$
<i>N</i> -Isopropylacrylamid (NIPAM)	99 %	Arcros Organics	2210-25-5	
Tetramethyl- ethylendiamin (TEMED)	99 %	Sigma-Aldrich	110-18-9	

Chemiekalien	Reinheit	Lieferant	CAS-Nummer	Strukturformel
Laponite	k. A.	Rockwood	—	—
<i>N-N'</i> -Methylen-ethylbisacrylamid (BIS)	≥ 99.5 %	Aldrich	110-26-9	
Ethylenglycol-dimethylacrylat (EGDMA)	98 %	Aldrich	97-90-5	
Hexadecan (HD)	99 %	Aldrich	544-76-3	CH ₃ (CH ₂) ₁₄ CH ₃
Natriumdodecylsulfat (SDS)	> 99 %	Merck	151-21-3	

9.4 Programme zur Simulationen

Die theoretische Rotationszeit eines stäbchenförmigen Partikels und die *Mandel-Fixman*-Modelle von stäbchenförmigen geladenen Partikeln wurden mit einem für diesen Zweck programmierten „Mathematica“-Programm simuliert. Abbildung 82 und 83 zeigen die Screenshots des Programms. Darin können alle Parameter, wie z.B. Länge und Durchmesser des Partikels, Ladungsdichte an der Oberfläche und andere Parameter, beim Input variiert werden.

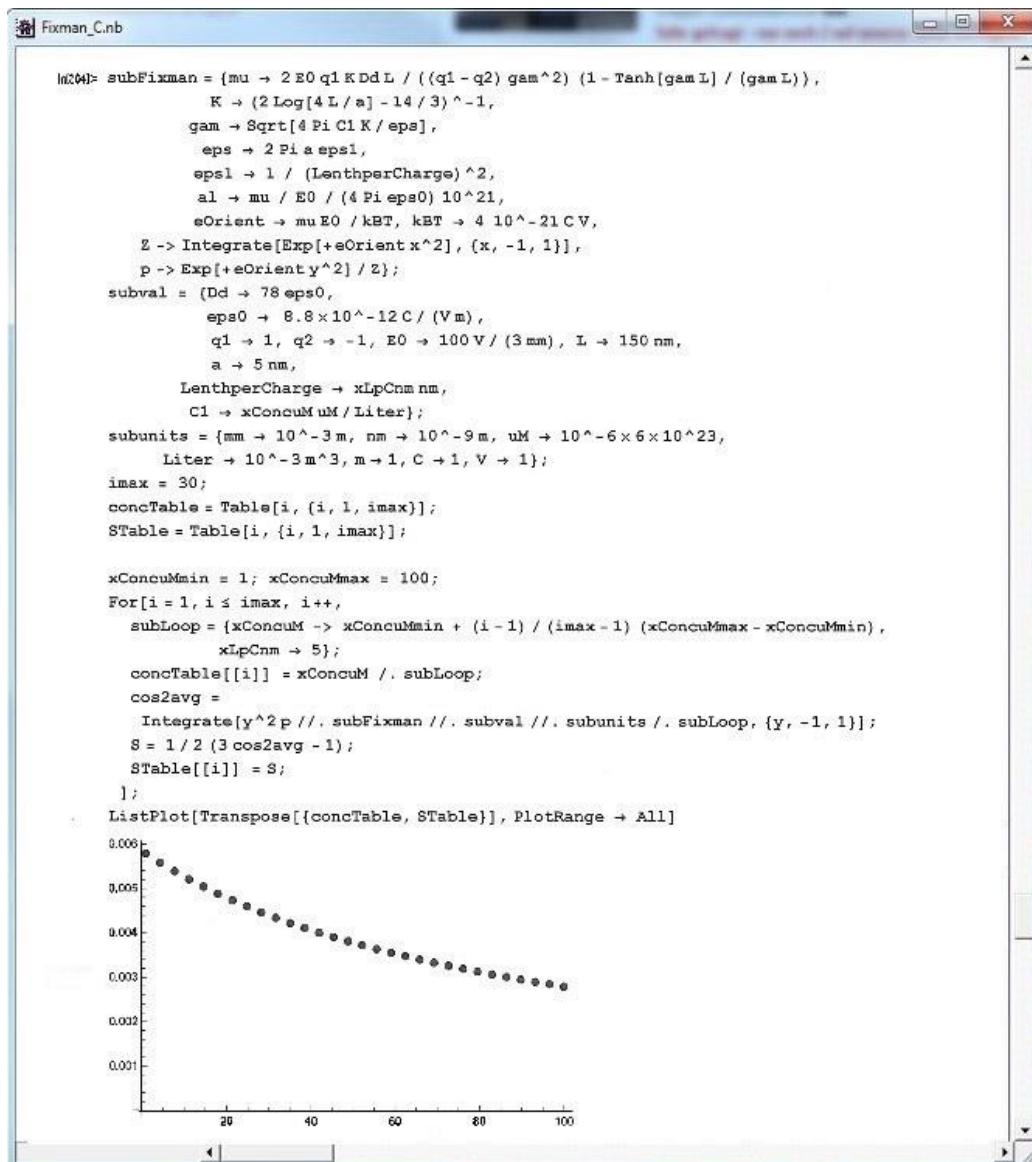


Abbildung 82: Darstellung des zur Simulation der *Mandel-Fixman*-Modelle verwendeten Programms

[illegible]

9.5 Lebenslauf

Personal information

Name: Xiaolong Zhou

Address: Walther-Nernst-Str. 1, 38678
Clausthal-Zellerfeld, Niedersachsen

Telephone: 0176-45643776

E-mail: nickychou1987@hotmail.com

Marital status: single

Nationality: Chinese

Date of birth: 06.05.1987

Gender: male



Education and training

- | | |
|-------------------|---|
| 11/2014 – 04/2018 | PhD in polymer chemistry and physical chemistry
at Clausthal University of Technology
(projects of research: Nanocellulose, hydrogel, adhesive, etc.) |
| 10/2010 – 10/2014 | Master study in polymer chemistry
at Clausthal University of Technology
Degree: Master of Science (Uni.) |
| 09/2005 – 07/2009 | Bachelor study in light chemistry engineering
at Donghua University Shanghai.
Degree: Bachelor of Engineering (Uni.) |

Practical and work experience

- | | |
|-------------------|--|
| 11/2014 – 10/2017 | Scientific employee at Clausthal University of Technolog
(working details: management of research project, tutorial and
management of student's experiments,
organization of the weekly presentation) |
| 11/2013 – 10/2014 | Master thesis in institute of physical chemistry
at Clausthal University of Technology
(topic: Behavior of nematic droplets in two-phase nanocellulose
dispersions) |

04/2013 – 08/2013 Project work in institute of technical chemistry
at Clausthal University of Technology
(topic: Synthesis and characterization of PVDF block copolymers)

Professional Skills

Dynamic light scattering, analysis of FTIR-, ATR- and NMR-spectroscopy

Emulsion polymerization, atom transfer radical polymerization

Rheological analysis

Polymer science, nanotechnology

Language Proficiency

Chinese (native language)

German (professional working proficiency)

English (professional working proficiency)

Computer literacy

Microsoft Office, Matlab, Photoshop, OriginLab, ChemBioOffice etc.

9.6 Liste der Präsentationen und Poster

Präsentationen

07/2015	Cellulose Nanocrystals in Composite Hydrogels and Electric-Field-Induced Reorientation of Nanocellulose Rods	Institutsseminar	TU Clausthal
10/2015	Electric-Field-Induced Orientation of Cellulose Nanorods in an Isotropic Dispersion	Kolloquium Oberflächentechnik und -funktionalisierung	TU Clausthal
07/2016	Anisotrope Hydrogele mit eingebetteter orientierter Nanocellulose	GDCh-Kolloquium	TU Clausthal
06/2017	Nanorod Reinforced Pressure-Sensitive Adhesives with High Tack and Large Extension	Institutsseminar	TU Clausthal

Poster

02/2017	Formation of Anisotropic Hydrogels Containing Oriented Nanocellulose	2. Niedersächsische Symposium für Materialtechnik	Clausthal, Niedersachsen
---------	--	---	-----------------------------

Formation of Anisotropic Hydrogels Containing Oriented Nanocellulose

Xiaolong Zhou, Arne Langhoff, Diethelm Johannsmann

Institute of Physical Chemistry, Arnold-Sommerfeld-Strasse 4, D-38678 Clausthal-Zellerfeld

Xiaolong.Zhou@tu-clausthal.de

Motivation

- **Hydrogels** are crosslinked, water-swellable networks.
- Filling hydrogels with pigments can enhance their functionality.
- **Anisotropic fillers** can induce **birefringence**. Applications could be contact lenses (correction of astigmatism).
- Hydrogels can be filled with **Nanocellulose**.
- The **cellulose nanorods** can be oriented during crosslinking. Orientation occurs with an **AC electric fields**, making use of the Kerr-effect.

We demonstrate that this route of preparation is feasible and clarify the mechanism.

Mechanism of Orientation

- Negative charge on surface: $-O^-$ and $-SO_3^-$ groups.
- Counterions (H^+ and Na^+) **mobile** inside the double layer.

Kerr electro-optic effect: An **AC electric field** induces orientation and birefringence.

Beck S, Bouchard J., Berry R. *Biomacromolecules*, 12, 167-172, 2011.
P. Weinberger. *Philosophical Magazine Letters*, 88, 1-11, 2008.

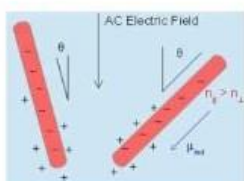
$$\Delta n = \lambda K E^2$$

$\Delta n = n_{||} - n_{\perp}$ birefringence

λ : wave length of light

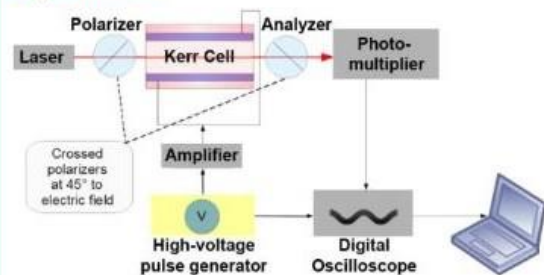
K : Kerr constant, in m/V^2

E : electric field



An induced dipole of CNC generated by counterion sliding along the rod. The dipole orients in the electric field.

Experimental



Birefringence \Rightarrow light detection (quantitative analysis possible)

Fast voltage pulses \Rightarrow dynamics of reorientation

Decay Times

Rotational time of rodlike particle in different size Experimental results > theoretical data:

L [nm]	a [nm]	τ_{rot} [ms]
100	10	0.035
150	10	0.089
150	15	0.118
200	10	0.180

- the particle size distribution is not uniform (stretched exponential function).
- the larger rods have stronger effect than the smaller rods and rotate more slowly.

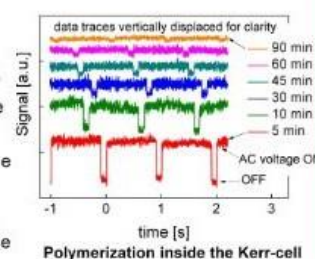
Conclusions

- Making use of an AC electric field, it is possible to orient the rodlike CNC particles. The saturation value of birefringence can be converted to a nematic order parameter ($\sim 0.3\%$).
- Because of the size distribution of CNC rods, the larger rods have a stronger effect than the smaller rods and rotate more slowly.
- The orientation can be frozen into a hydrogel by in-situ crosslinking polymerization.

In-Situ Polymerization

Orientation can be frozen in by running a crosslinking copolymerization inside the Kerr-cell.

The signal closely corresponds to the sample's birefringence. During the dips (5 min), the AC voltage is off. The sample is liquid and returns to the isotropic state. As network formation proceeds, the dips disappear because the anisotropy is frozen in.



Nematic Order Parameter

The simplest way of defining the degree of orientation is by using the order parameter. The order parameter S is defined as:

$$S = \frac{1}{2} (3 \langle \cos^2(\theta) \rangle - 1)$$

where θ is the angle between the long axis of CNC rod and the external electric field.

Δn can be converted to S :

$$\Delta n = \phi_{CNC} (n_{||} - n_{\perp}) S$$

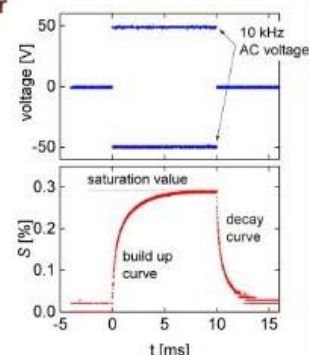
$$\phi_{CNC} = \frac{c_{CNC}}{c_{CNC} + \frac{\rho_{CNC}}{\rho_{H_2O}} (1 - c_{CNC})}$$

ϕ_{CNC} : volume fraction of CNC

$n_{||}, n_{\perp}$: refractive indices of CNC ($n_{||} = 1.595, n_{\perp} = 1.534$)

c_{CNC} : weight concentration of CNC

ρ_{CNC} and ρ_{H_2O} : density of CNC and water



Fast voltage pulses and the induced nematic order of CNC dispersion (CNC 0.5 wt. %)

$S \sim 0.3\%$ may sound small, but it is surprisingly large (can never be reached with normal molecules).

Woo-Sang Park, *Journal of Korean Physical Society*, 37(3), 331-334, 2000.
Emily D. Christon, Derek G. Gray, *Colloids and Surfaces A*, 325, 44-51, 2008.

Calculation of the nematic order parameter

c_{CNC} [wt. %]	0.05	0.1	0.3	0.5	1.0	3.0
$\Delta n \times 10^{-7}$	3.19957	3.75499	5.18341	5.87653	3.27377	1.42613
S [%]	1.57	0.92	0.42	0.29	0.08	0.01

Acknowledgements

Contributions to this work by Frederick Meyer, Nicole Panzier, and Philipp Sievers are gratefully acknowledged.